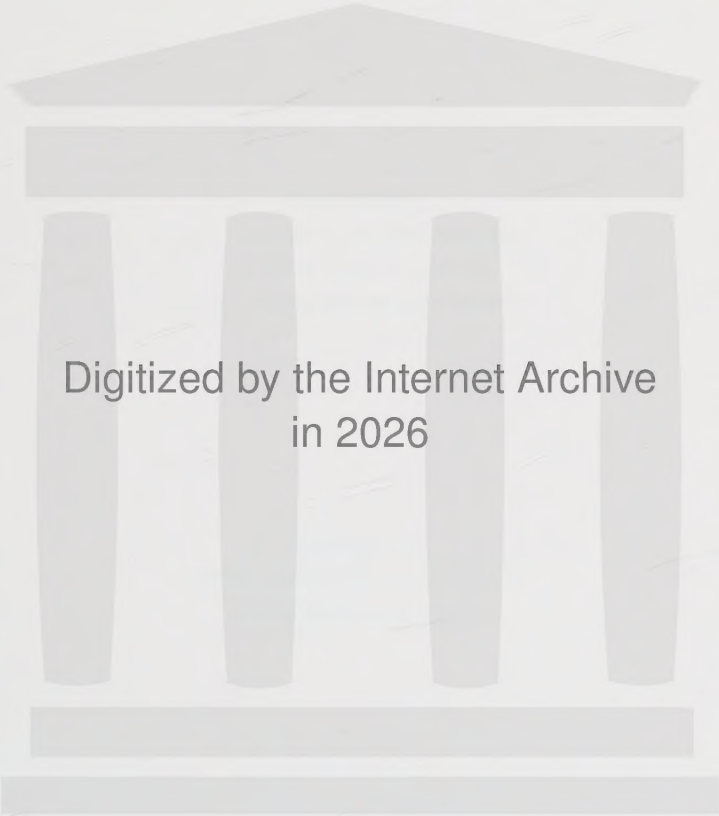


**Hydrierwärmen
organischer Verbindungen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
HANS-WERNER LENNARTZ
aus Mülheim a. d. Ruhr

Bochum 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0023

**Hydrierwärmen
organischer Verbindungen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
HANS-WERNER LENNARTZ
aus Mülheim a. d. Ruhr

Bochum 1979



Referent: Prof. Dr. W. R. Roth
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündl. Prüfung: 29. Oktober 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis August 1979 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die stets gewährte Hilfe bei der Durchführung und fördernde Diskussionen.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Hydrierwärmebestimmung durch isotherme Titrationskalorimetrie	2
2.1 Kalorimeter	2
2.2 Verfahrensweise und Auswertung	17
2.3 Eichungen	22
2.4 Kalibrierung	29
2.5 Lösungsenthalpien	33
2.6 Katalysator und Lösungsmittel	38
2.7 Fehler	43
2.8 Vergleich mit Literaturwerten	47
2.9 Schlußfolgerung	49
3. Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens	51
3.1 Kinetik der Isomerisierung des Bicyclo[2.1.0]-pent-2-ens	52
3.2 Hydrier- und Umlagerungswärmen	55
3.3 Diskussion	60
3.4 Dienophile Reaktivität	62
3.5 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en	66

4.	Gespannte Doppelbindungen	73
4.1	Nicht planare Doppelbindungen	76
4.2	Brückenkopf-Olefine	77
4.3	Gespannte Dreifachbindungen	78
4.4	Mittlere Ringe mit deformierten Doppelbindungen	92
4.5	Nichtbenzoide Aromaten	97
5.	Zusammenfassung	103
6.	Experimenteller Teil	104
7.	Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

Für die Interpretation von organischen Reaktionen, die Kalibrierung von Kraftfeldrechnungen sowie die Bewertung von quantenmechanischen Rechnungen werden in steigendem Maße thermochemische Daten benötigt. Im Hinblick auf die Genauigkeit, die benötigte Substanzmenge sowie den Aufwand kommt hier der Bestimmung von Hydrierwärmen ein großes Interesse zu.

Durch mehrere Arbeitsgruppen wurden in den letzten 40 Jahren die Hydrierwärmen von ca. 225 Verbindungen bestimmt, wobei vor allem die Untersuchungen von Kistiakowsky sowie Turner hervorzuheben sind ¹⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auf dem Hintergrund neuerer meßtechnischer Möglichkeiten ein Kalorimeter aufzubauen, das es gestattet, die Hydrierwärme organischer Moleküle im Mikro-Bereich zu bestimmen und seine Anwendung an Hand aktueller Probleme zu testen.

2. Hydrierwärmebestimmung durch isotherme Titrationskalorimetrie

Im Hinblick auf ihren Dampfdruck lassen sich die meisten organischen Verbindungen nur in der flüssigen Phase hydrieren. Die Standardtechnik für die Bestimmung von Reaktionswärmen in Lösung ist die isoperibole Kalorimetrie, die bisher nur für die Bestimmung von Hydrierwärmen in flüssiger Phase ausschließlich angewendet wurde.

Diese Methode ist zwar, was die Meßtechnik betrifft, hoch entwickelt, führt bei ihrer Anwendung auf Hydrierwärmebestimmungen jedoch zu zwei Problemen. Einmal müssen zur Bestimmung genauer Werte die Wärmekapazitäten von Edukt sowie Produkt bekannt sein, und zum anderen liefert diese Methode immer nur einen integralen Wert und läßt grundsätzlich nicht die Verfolgung des Reaktionsablaufes zu. Dies ist aber, wie später noch gezeigt wird, für die Bewertung der Zuverlässigkeit der Messung unerlässlich.

Diese Schwierigkeiten sollten sich durch Anwendung eines isothermen Titrationskalorimeters²⁾ überwinden lassen. Es war daher das erste Ziel dieser Arbeit, diese Arbeitsweise auf die Bestimmung von Hydrierwärmen anzuwenden.

2.1 Kalorimeter

Das zur Anwendung gebrachte Kalorimeter besteht aus folgenden fünf Baugruppen: dem Reaktionsgefäß mit Rührantrieb, dem Kalorimeterbad, der elektronischen Steuer- und Regleinheit, der Dosiereinheit und der Wasserstoffversorgung sowie Wasserstoffbürette.

Die Funktionsweise von Reaktionsgefäß und elektronischer Steuer- und Regeleinheit sind an Hand eines Blockdiagramms in Abbildung 1 wiedergegeben.

Das Reaktionsgefäß (A) wird durch eine konstante, thermoelektrische Kühlung mittels eines Peltier-Elementes (B) und einer regelbaren elektrischen Heizung (C) auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten. Die elektrische Versorgung der Heizung erfolgt über Energie-Pulse, deren Rate ($\text{counts} \times \text{sec}^{-1}$) über einen im Reaktionsgefäß befindlichen "Kontroll-Thermistor" gesteuert wird. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wird vor der Messung mit Hilfe eines "Meß-Thermistors" auf Badtemperatur abgeglichen. Die Änderung der Energie der elektrischen Heizung wird registriert und ist ein Maß für die im Reaktionsgefäß freiwerdende oder verbrauchte Wärme. Die Kalibrierung der Meßgröße erfolgt mit Hilfe einer im Reaktionsgefäß befindlichen elektrischen Referenzheizung.

Das Kalorimeter mit allen temperaturempfindlichen Zusatzeinrichtungen befindet sich in einem präzise thermostati-

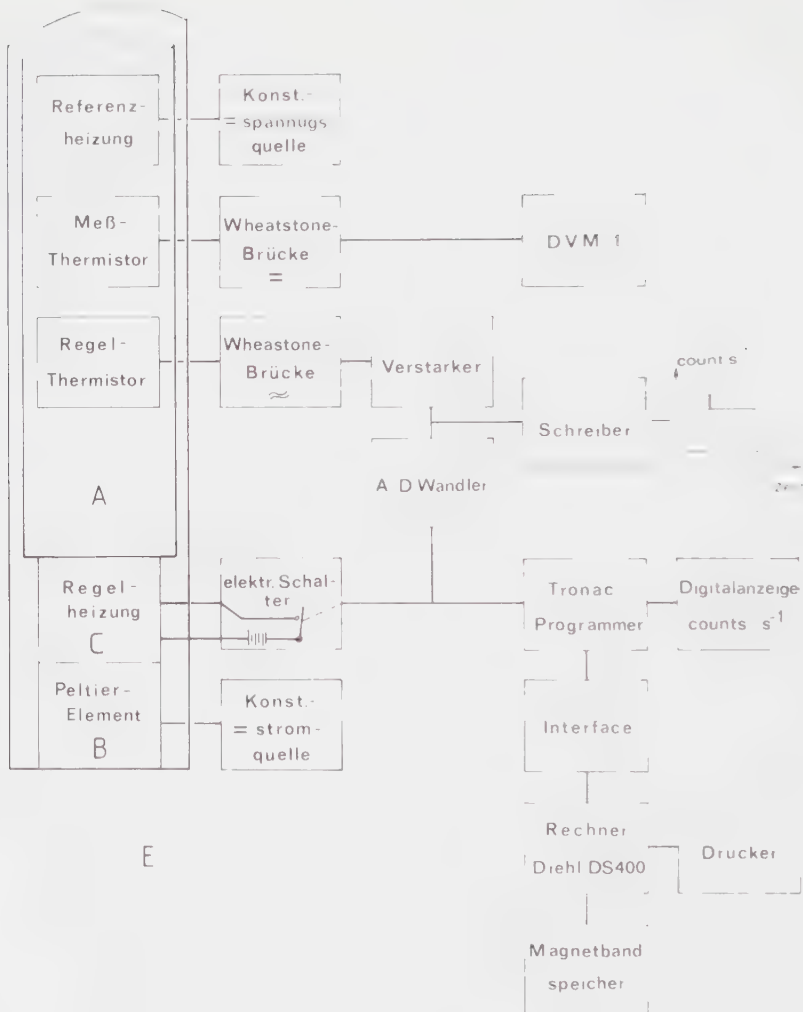


Abb. 1: Blockbild der Steuer- und Regeleinheit

sierten Wasserbad (Tronac Inc. Orem, Utah, Modell 1005) mit einem Inhalt von 95 l. Die Bandbreite der Temperaturregelung wird vom Hersteller mit $\pm 0.0002^{\circ}\text{C}$, die Langzeitstabilität mit $\pm 0.0003^{\circ}\text{C}$ (per Woche) angegeben. Diese Spezifikation wird jedoch nur erreicht, wenn die für die Umwälzung benutzte Rührvorrichtung der im Bad befindlichen Apparaturen angepaßt wird. Als Badflüssigkeit ist entionisiertes, algenfreies Wasser erforderlich. Der Betrieb des Bades mit 220 V Netzspannung führte zu Schwierigkeiten (Überlastung des Regeltransformators) und wurde durch Modifizierung des Reglers beseitigt.

Das eigentliche Kalorimeter besteht in seiner Grundkonzeption aus dem Tronac Kalorimeter Typ 550. Übernommen wurde nur die elektronische Steuerung, neugestaltet wurde das Reaktionsgefäß mit Rührantrieb, das in Abbildung 2 wiedergegeben ist. Das eigentliche Reaktionsgefäß (A) besteht aus einem zylindrischen, 30 ml fassenden V_2A -Topf, der über einen Teflonring (D) als Wärmeisolator an dem äußeren Edelstahlbehälter (E) mittels eines Deckelflansches (F) befestigt ist. Unter dem Boden des Reaktionsgefäßes (A) befindet sich, wie in Abbildung 2 angegeben, ein Kanthal-Folienheizer und darunter wieder ein Peltier-Element, das in Kontakt mit dem Boden des Edelstahlbehälters (E) steht. Um einen guten thermischen Kontakt zu gewährleisten, sind der Kanthal-Folienheizer (C) sowie das Peltier-Element (B) mit einem dünnen Silicon-Wärmeleitpastenfilm überzogen worden. Das Reaktions-

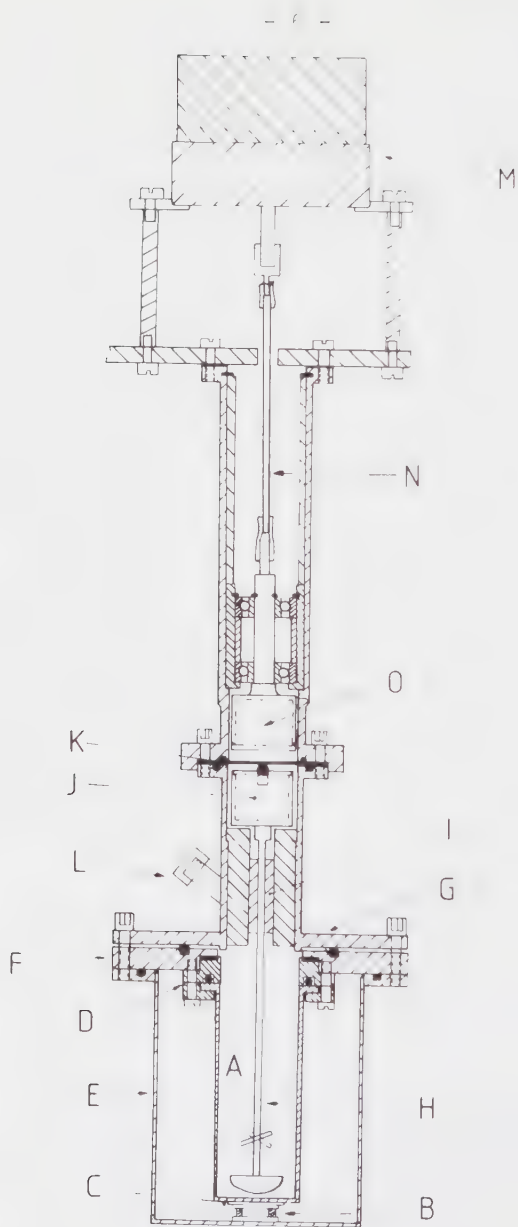


Abb. 2: Reaktionsgefäß mit Rührantrieb

gefäß (A) ist über den Deckelflansch (F) mit einem O-Ring gasdicht an den Kalorimeterkopf (G) angeflanscht und kann leicht abgenommen werden.

Im Kalorimeterkopf (G) sind die Rührung für das Reaktionsgefäß sowie alle Zu- und Ableitungen untergebracht. Die intensive Durchmischung des Reaktionsinhaltes des Reaktionsgefäßes wird durch einen aus Glas gefertigten Rührer (H) gewährleistet, dessen Welle in einem Kel-F Lager geführt wird und der über die Magnetkupplung (J) angetrieben wird. Der fest mit der Rührwelle verbundene Teil der Magnetkupplung läuft über eine Teflon-Kugel gegen ein mit O-Ringen abgedichtetes 0.3 mm dünnes Tantalblech (K).

Über Swagelock-Verschraubungen können 3 Kapillaren bis zu $1/8$ " in das Reaktionsgefäß eingeführt werden, die für die Substratzugabe sowie die Wasserstoffzu- und -ableitung zur Verfügung stehen.

Die elektrischen Leitungen werden über die Verschraubung (L) gasdicht herausgeführt.

Der Antrieb des Rührers erfolgt mit einem Synchronmotor (M), der über eine Silicongummikupplung elastisch an die Antriebswelle (N) gekoppelt ist. Diese ist über eine zweite elastische Silicongummikupplung mit dem Antriebsmagneten (O) verbunden. Der Antriebsmagnet (O) wird durch ein doppeltes Kugellager geführt und dreht sich 1 mm oberhalb des Tantalbleches (K). Die in Edelstahlblech eingeschweißten Magnete wurden so gewählt,

daß der Antriebsmagnet (O) den Rührmagnet (J) gegen das Tantalblech zieht und beide Magnete sich schlupffrei drehen.

Für die isotherme Kalorimetrie ist eine effektive sowie eine äußerst gleichförmige Rührung unerlässlich. Mit einem in der Drehzahl variablen frequenzgesteuerten Synchronmotor wurde die Effektivität der Rührung in einem Drehzahlbereich von 200 bis 900 min^{-1} überprüft. Eine Drehzahl von 500 min^{-1} erwies sich als optimal. Ein 220 V Netzsynchrónmotor mit nachgeschaltetem Getriebe von 500 min^{-1} wurde für den Antrieb gewählt. Da der Motor nur ein geringes Drehmoment aufwies, mußte der gesamte Rührantrieb äußerst leicht-gängig gestaltet werden. Mit einem Stroboskop wurde die Gleichförmigkeit der Drehzahl überprüft und sichergestellt.

Die Empfindlichkeit bei der isothermen Kalorimetrie wird kritisch durch die Wärmekapazität des Reaktionsgefäßes bestimmt. Es war daher essentiell, die Masse des Reaktionsgefäßes (A) auf ein Minimum zu bringen. Das aus Korrosionsgründen ursprünglich gewählte Tantalgefäß erwies sich unter diesem Gesichtspunkt als ungeeignet. Das nunmehr verwendete Edelstahlgefäß hat ein Gewicht von nur 27 g.

Ein weiterer, die Empfindlichkeit betreffender Punkt ist der Wärmeübergang zwischen dem Boden des Reaktionsgefäßes (A) und dem Boden des Edelstahlbehälters (E)

sowie den dazwischen befindlichen Elementen (B) und (C). Ein optimaler Wärmeübergang wird gewährleistet, wenn auf dem möglichst dünnwandigen, plangeschliffenen Boden des Reaktionsgefäßes der Folienheizer (C) sowie das Peltier-element (B) mit einem 1-Komponenten Sofortkleber aufgeklebt werden und diese Einheit gegen den Boden des Edelstahlbehälters angedrückt wird. Wichtig für den Wärme- fluß ist weiterhin, daß sich keine Gasblasen des Wasser- bades an der Unterseite des Gefäßes (E) ansammeln, sowie, daß das Gefäß (E) gleichmäßig vom Wasser des Bades um- strömt wird. Sprünge in der Grundlinie sind andererseits die Folge.

Die Dosiereinheit ist in Abbildung 4 wiedergegeben und besteht im wesentlichen aus einer Gilmont-Präzisions- bürette, die mit einer Genauigkeit von 0.02 % die Zu- dosierung von maximal 2.5 ml Lösung gestattet. Dies wird erreicht, indem man einen präzise geschliffenen Glas- kolben (P) in einen zylindrischen Glasbehälter (Q) hin- eingleiten läßt. Zum Arbeiten mit organischen Lösungs- mitteln wurde die Abdichtung des Kolbens modifiziert, die O-Ringe werden nach einmaligem Gebrauch ausgewech- selt.

Der Antrieb der Bürette erfolgt über einen Schrittmotor (R), der über ein Präzisionsgetriebe (S) sowie Kupplung (T) die Bürette antreibt. Das Getriebe ist 1:10 unter- setzt. Die Vorschubgeschwindigkeit der Bürette kann stufenweise von 6 bis 0.09375 Umdrehungen pro Minute

variiert werden. Der Gleichlauf der Bürette ist von einer Qualität, die gewährleistet, daß das Rauschen des Meßsignals dem der Grundlinie angeglichen ist. Schwankungen im Antrieb machen sich in einem Oszillieren des Meßsignals bemerkbar (Abbildung 3).

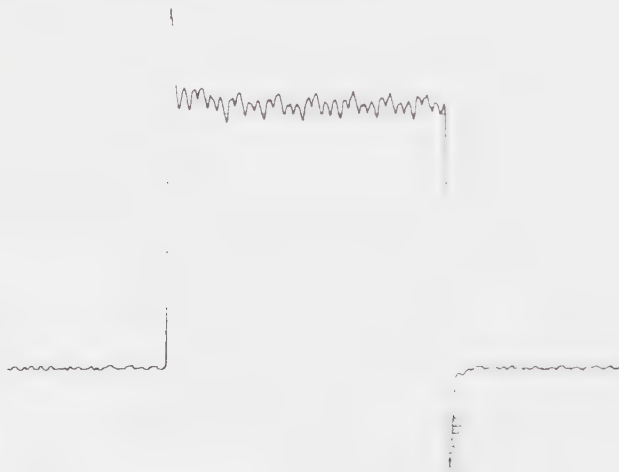


Abb. 3: Rauschen des Meßsignals auf Grund nicht gleichförmigen Antriebs der Dosierbürette

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, ist die Dosierbürette über einen Teflonschlauch mit einem Dreiwegehahn (U) verbunden, der seinerseits über eine V_2A -Stahlkapillare ($1/16$ ") an das Reaktionsgefäß angeschlossen ist. Der zweite Ausgang des Hahnes (U) ist durch eine Stahlkanüle an einen auf 5 ml geeichten Spitzkolben (V) angeschlossen, der mit einer Serumkappe verschlossen ist und als Vorratsgefäß dient. Teflonschläuche sind nur

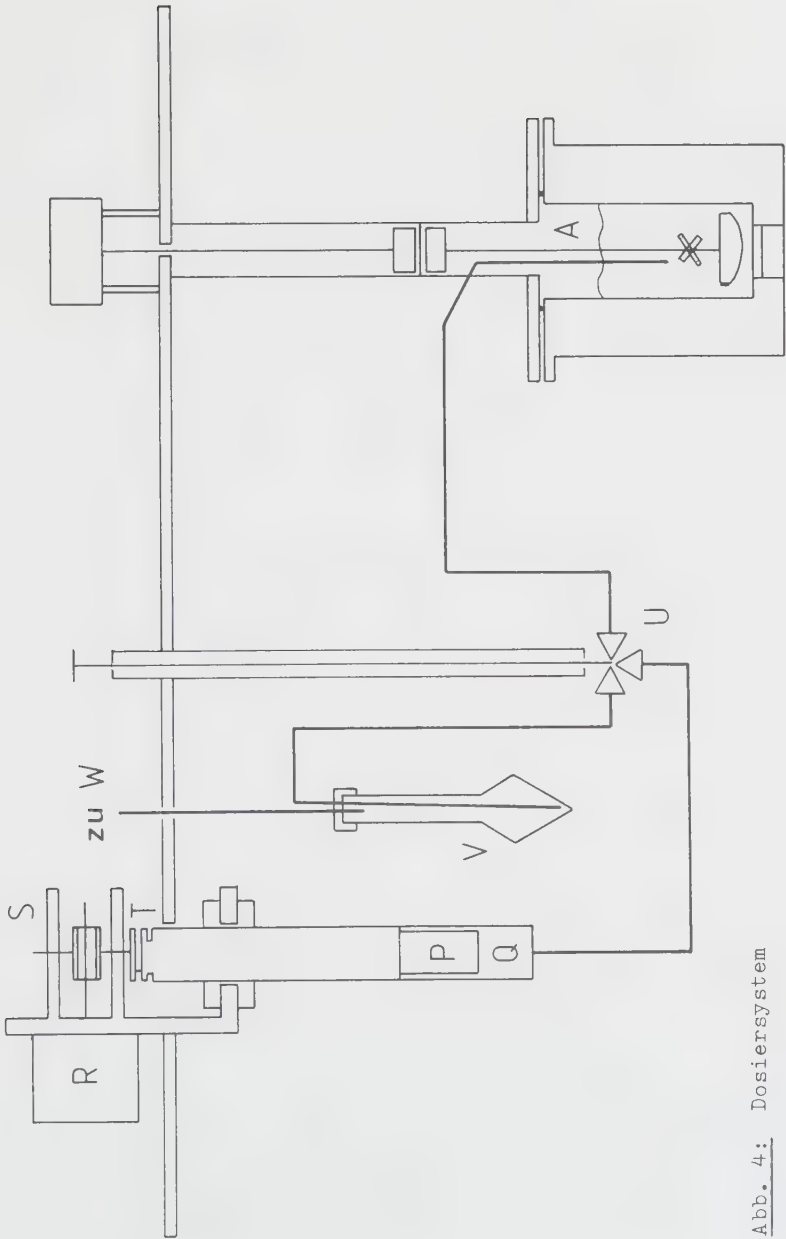


Abb. 4: Dosiersystem

bedingt gasdicht. Für die Leitungen werden daher soweit wie möglich Edelstahlkapillaren verwendet. Die Verbindung zwischen dem Dreiwegehahn (U) und der Bürette (Q) muß jedoch flexibel sein, um ein blasenfreies Füllen der Titrationsbürette zu gewährleisten. Stahlkapillaren konnten nicht benutzt werden, da die Bürette zu leicht in ihrer Halterung verspannt wurde und dann ein gleichförmiger Antrieb nicht mehr vorhanden war. Die hier verwendete Teflonkapillare wurde zur Erreichung einer verbesserten Gasdichtheit mit einem Siliconschlauch überzogen und der Zwischenraum mit einem Siliconkautschuk aufgefüllt.

Der für die Hydrierung benötigte Wasserstoff wird einer Druckflasche entnommen und hat eine Reinheit von 99.9 %. Die Entnahme des Wasserstoffes erfolgt über einen zweistufigen Druckminderer (HBS 300, Fa. Deutsche L'Air Liquide) mit nachgeschaltetem Dosierventil, Blasenähler und einstellbarem Quecksilber-Überdruckventil. Wasserstoff durchströmt ständig das Quecksilber-Überdruckventil und hält den Druck in einem nachgeschalteten 2 l Pufferkolben konstant. Vom Pufferkolben (W) führt einerseits eine Stahlkapillare zum Vorratsgefäß (V), andererseits eine zweite Stahlkapillare zum Kalorimeterkopf, der mit dem Gasraum des Reaktionsgefäßes (A) in Verbindung steht. Wie Abbildung 5 zeigt, sind an der zweiten Leitung das offene U-Rohr-Manometer (X), der Druckaufnehmer (Y) sowie über einen Dreiwegehahn (Z) die Wasserstoffbürette (a) angeschlossen. Das U-Rohr-

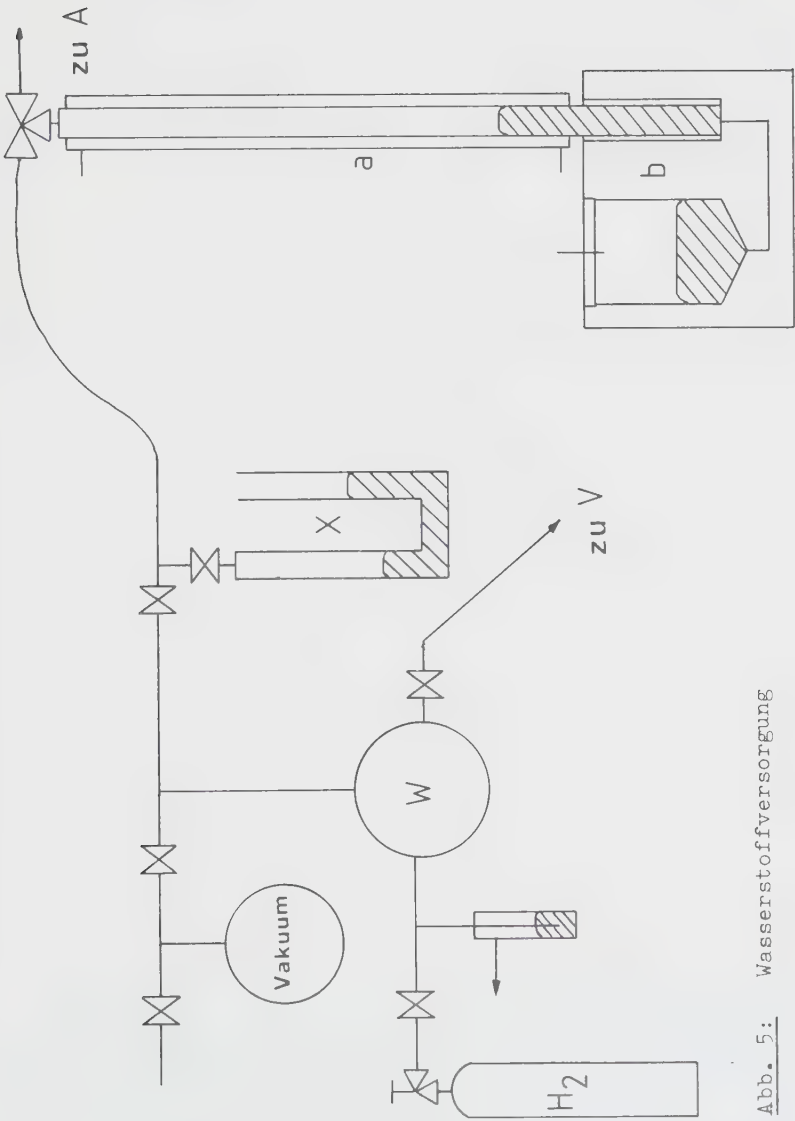


Abb. 5: Wasserstoffversorgung

Manometer besteht aus einem Glasrohr mit einer lichten Weite von 20 mm, das mit Quecksilber gefüllt ist. Der Meniskusstand wird über ein Kathetometer (1000 R, Spindler u. Hoyer, Göttingen) auf 0.01 mm abgelesen. Die Wasserstoffbürette (a) besteht aus einem ca. 80 cm langen KPG-Glasrohr mit 0.6023 cm lichter Weite (vergl. Kap. 2.3), das durch einen Wassermantel thermostatisiert wird. Ein PI-Regler PI 04, Eigenentwicklung der Elektronik der Abt. Chemie an der Ruhr-Universität) sorgt für eine Temperatur von 25.00 ± 0.01 °C. Das untere Ende der Wasserstoffbürette mündet in einem abgeschlossenen Quecksilberbehälter (b) aus Edelstahl. Durch den im Quecksilberbehälter herrschenden Luftdruck wird der Quecksilberstand in der Wasserstoffbürette und damit der Wasserstoffdruck im Reaktionsgefäß vorgegeben. Der Quecksilberstand in der Bürette wird mit einem Kathetometer (Hersteller s. oben) ermittelt. Die Wasserstoffbürette (a) und das Kathetometer sind sorgfältig vertikal justiert worden.

Als Druckaufnehmer (Y) dient eine Differenzdruckzelle (LX 1601 D, Fa. National Semiconductors), die als Referenzdruck den im Raum herrschenden Luftdruck benutzt (s. Abb.6). Das elektrische Ausgangssignal wird zur Steuerung eines elektropneumatischen Signalwandlers (c) verwandt (Eckardt BI 617, Stuttgart). Ein PI-Regler (Eigenentwicklung wie PI 04, s. oben) mit eingebautem Vorverstärker erlaubt die Einstellung eines Wasserstoffdruckes im Reaktionsgefäß zwischen 0 und 30 Torr. Mit dem Ausgangsluftdruck

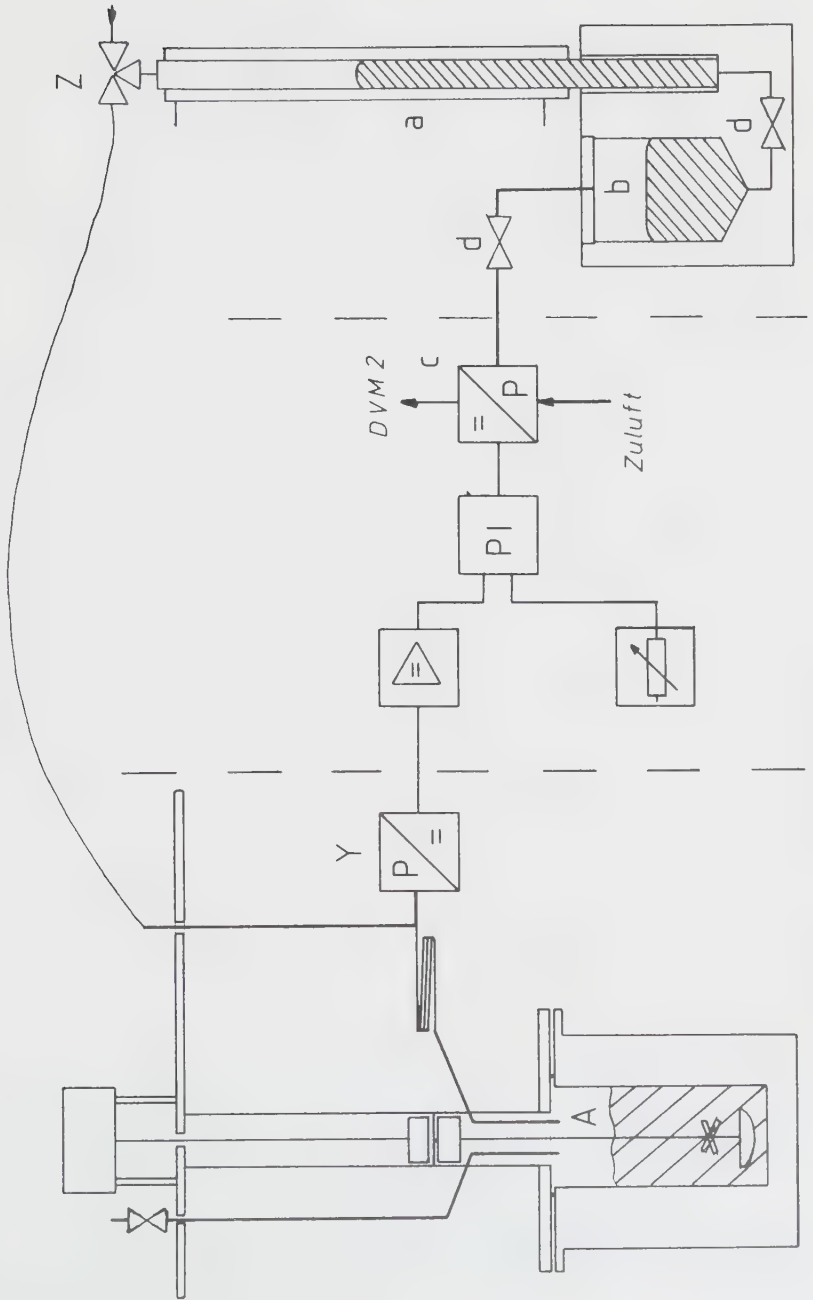


Abb. 6: Druckregelung

des Signalwandlers (c) wird der Quecksilberstand in der Wasserstoffbürette (a) gesteuert. Das Ausgangssignal des elektropneumatischen Druckwandlers überstreicht einen Druckbereich von 200 bis 900 Torr. Um ein Schwingen der Quecksilbersäule in der Wasserstoffbürette zu vermeiden, befinden sich in der Preßluftzuleitung zum Quecksilberbehälter sowie in der Quecksilberzuführung zur Wasserstoffbürette Drosselelemente (d).

Das Kalorimetergefäß (Abbildung 2), die Titrationsbürette, Dreiwegehahn (U), Vorratskolben (V) sowie die dazugehörigen Flüssigkeitskapillaren und Druckaufnehmer (Y) sind auf einem gemeinsamen Einschub montiert, der für die Messung in den Badthermostaten abgesenkt wird.

Das Kalorimeter gestattet es, einen Energiefluß von $0.01 - 200 \text{ mcal s}^{-1}$ zu registrieren. Unter Routinebedingungen beträgt die Reproduzierbarkeit der Messung $\pm 0.02 \%$ (Standardabweichung) (s. Tabelle 1).

Tab. 1: Mehrfache Messung einer elektrischen Heizleistung von 5 mcal s^{-1}

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
Meßwert*						
[counts s^{-1}]	11433	11428	11435	11436	11431	11435

*) Mittelwert jeweils über 1000 s

2.2 Verfahrensweise und Auswertung

In einem geeichten 5 ml Meßkolben (vergl. Kap.2.3), der mit einer Serumkappe verschlossen ist, werden nach Verdrängen der Luft durch Wasserstoff ca. 4 ml wasserstoffgesättigtes Cyclohexan eingefüllt. Die sich anschließende Einwaage der zu hydrierenden Substanz wird so bemessen, daß eine Wasserstoffaufnahme von 1 - 2 mmol resultiert. Die Substanz wird dabei mit einer Injektionsspritze durch die Serumkappe zugegeben, wobei vor und nach der Zugabe für Druckausgleich gesorgt wird. Nach Äquilibrierung des Meßkolbens auf 25 °C im Wasserbad wird mit wasserstoffgesättigtem Cyclohexan bis zur Eichmarke aufgefüllt und durch Schütteln für Durchmischung gesorgt.

In das Reaktionsgefäß des Kalorimeters werden der Katalysator und 25.0 ml Cyclohexan eingefüllt. Der Katalysatortyp sowie seine Menge richten sich nach der Art der zu hydrierenden Substanz (vergl. Kap. 2.6). Nach dem Spülen des Reaktionsgefäßes und aller Dosierleitungen mit Wasserstoff wird über Nacht vorhydriert. Dann wird die Hydrierprobe, deren Vorbereitung oben beschrieben ist, an das Dosiersystem angeschlossen. Dabei übernimmt der zur Einwaage benutzte Meßkolben die Funktion des Vorratskolbens (V). Die Titrationsbürette sowie das Zuleitungssystem wird nun mit Substratlösung gefüllt. Es wird hierbei sichergestellt, daß die Zuleitungskapillare bis in das Reaktionsgefäß gefüllt ist. Nach thermischer Äqui-

librierung (ca. 1 h) wird die Messung gestartet. Diese besteht stets aus einer Eichung, einem Hydrierlauf und einer abschließenden zweiten Eichung (s. Abbildung 7).

Die Ermittlung des Wasserstoffverbrauches erfolgt in der Weise, daß während der Eichphase die Leckrate registriert wird (Spannung am elektropneumatischen Signalwandler), für die ein typischer Wert bei $2 \times 10^{-5} \text{ ml s}^{-1}$ liegt. Unmittelbar vor und ca. 30 Minuten nach dem Hydrierlauf wird mit dem Kathetometer der Quecksilberstand in der Wasserstoffbürette abgelesen. Der Wasserstoffdruck im Reaktionsgefäß ergibt sich als Summe aus den am U-Rohr Manometer (X) sowie am Barometer (Quecksilberbarometer nach Lambrecht, Göttingen) ermittelten Drucken. Die Bestimmung des Luftdruckes am Barometer erfolgt während des Hydrierlaufs. Der rohe Barometerstand wird auf den wahren Barometerstand auf Stationshöhe korrigiert. Das U-Rohr Manometer wird unmittelbar vor der ersten Eichphase und zur Kontrolle nach der zweiten Eichphase abgelesen. Während der zweiten Eichphase wird die Leckrate überprüft.

Die Steuerung des Reaktionsablaufes erfolgt mit dem Tro-nac Programmer Typ 810, der auch alle für die Auswertung der Messung benötigten Daten zur Verfügung stellt (siehe Abbildungen 1 und 6). Das ist einmal die elektrische Heizleistung und zum anderen die am elektropneumatischen Signalwandler anliegende Spannung. Beide werden in einem

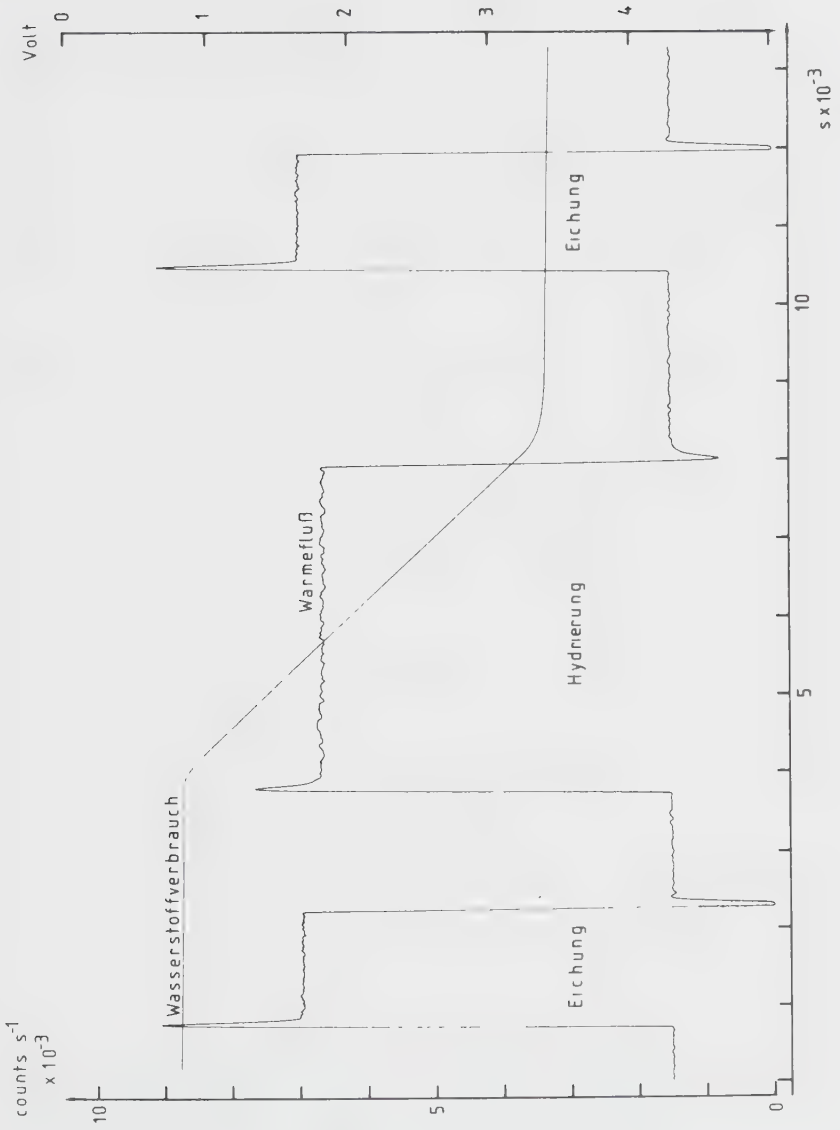


Abb. 7: Hydrierlauf

vorgegebenen Zeittakt von 100 s registriert, über ein Interface von einem Tischrechner (Diehl DC 400) übernommen und können von hier auf Magnetbandkassetten abgespeichert werden. Die Steuerung des Reaktionsablaufes (Referenzheizer sowie Titrationsbürette) ist an den gewählten Zeittakt gekoppelt und kann daher nur in ganzen Vielfachen dieses Zeitintervalls erfolgen. Während der Eichphase wird die am elektrischen Referenzheizer anliegende Spannung sowie der durch diesen Widerstand fließende Strom bestimmt. Das für die Messung der Eichspannung verwendete Millivoltmeter (Data Precision, Mod. 3500) wurde in regelmäßigen Abständen mit einem Eichnormal (Weston Standard Cell, Typ 3500/TS) überprüft.

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie erfolgt einmal über die Plateaudifferenz des Meßsignals, wobei die ersten 10 - 15 % der Hydrierphase unberücksichtigt bleiben, und zum anderen durch Integration über die gesamte Energie-Zeit Kurve. Bei schnell und einheitlich verlaufenden Reaktionen stimmen die nach beiden Methoden berechneten Werte gut überein ($\Delta = 0.1 \%$).

Die Eichung des Meßsignals erfolgt mit dem Referenzheizer. Die Signalgröße wird dabei so gewählt, daß sie dem der Reaktion vergleichbar ist. Die Auswertung erfolgt in der gleichen Weise wie sie für die Reaktionswärme beschrieben wurde. Da die Eichung geringfügig von der im Reaktionsgefäß befindlichen Flüssigkeitshöhe ab-

hängt und sich dauernd durch die Zudosierung ändert, wird für die Auswertung jeweils der Mittelwert aus der vor- und nachgeschalteten Eichung verwendet. Wie Tab. 2 zeigt, besteht zwischen der Eichung und der Füllhöhe des Reaktionsgefäßes eine nahezu lineare Beziehung ($r = 0.995$) und rechtfertigt die Mittelwertbildung.

Tab. 2: Abhängigkeit der Eichung von der Füllhöhe des Reaktionsgefäßes

Lösungsmittelinhalt des Reaktionsgefäßes [ml]	Energie pro Count $\times 10^4$ [mcal]
25.00	4.798
25.97	4.783
26.94	4.771
27.91	4.761

Korrelationskoeffizient 0.995

2.3 Eichungen

Der 5 ml Meßkolben wurde mit destilliertem Wasser bei 25 °C geeicht. Die sich aus Tabelle 3 ergebende mittlere Einwaage wurde unter Berücksichtigung der Auftriebskorrektur nach der von Grau ³⁾ angegebenen Tabelle in das entsprechende Volumen umgerechnet.

Tab. 3: Einwaage von destilliertem Wasser in Meßkolben "2" bei 25 °C

Messung	Gewicht Wasser [g]
1	4.99638
2	4.99475
3	4.99429
4	4.99728
5	4.99635
6	4.99484
Mittelwert	4.99565

Damit beträgt das mittlere Volumen des Meßkolbens "2" nach der von Grau angegebenen Umrechnung 5.01564 ml. Die Standardabweichung der Einwaage, und damit der Fehler in der Volumenbestimmung des Kolbens beträgt $\pm 0.01 \%$.

Wegen der Oberflächenspannung (Meniskuseffekt) wurde die Volumenbestimmung des Meßkolbens "2" mit dem ver-

wendeten organischen Lösungsmittel überprüft. Der Meßkolben zeigte beim Eichen mit Cyclohexan jedoch kein außerhalb der Fehlerbreite liegendes Volumen. Letztere Messungen wurden unter Bedingungen durchgeführt wie in Abschnitt 2.2 unter Verfahrensweise beschrieben.

Die Eichung der Präzisionstitrationsbürette wurde ebenfalls mit destilliertem Wasser bei 25 °C vorgenommen. Hierzu wurden aus der mit Wasser gefüllten und im Kalorimeterbad auf 25 °C thermostatisierten Bürette bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten jeweils 2.000 ml in einen Wägekolben dosiert und ausgewogen. Die sich während der Wägung ergebenden Abdampfverluste (s. Abb.8) wurden mit Hilfe eines zweiten Wägekolbens ermit-

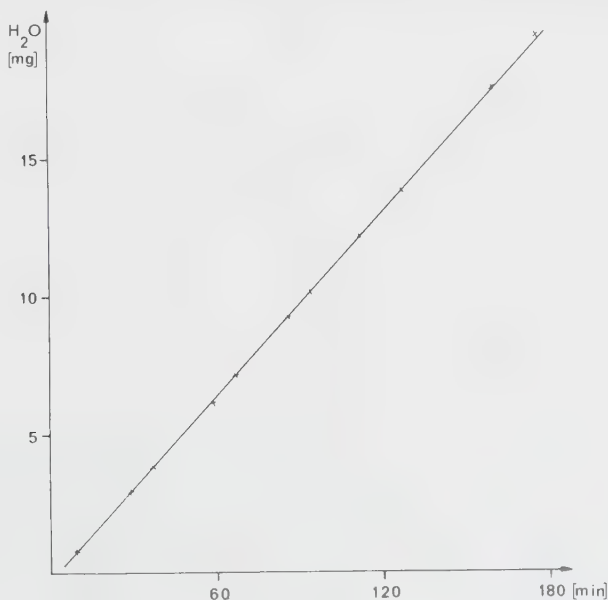


Abb. 8: Abdampftrate von Wasser aus einem Vergleichskolben

telt, der mit 2 ml destilliertem Wasser gefüllt war. Beide Kolben wurden identischen Bedingungen unterworfen. Wie Abbildung 8 zeigt ist die Abdampftrate konstant ($r = 0.999$)

Die in Tabelle 4 zusammengefaßten Messungen wurden, wie dort ersichtlich, jeweils um die Abdampftrate des Wassers während der Titration bis zur Auswaage korrigiert. Unter Berücksichtigung der Auftriebskorrektur der Luft wurde nach Grau ³⁾ das daraus resultierende Volumen berechnet. Wie Tab. 4 zeigt, ist das mittlere Volumen der Titrationsbürette um 0.1 % kleiner als vom Hersteller (Gilmont) angegeben.

Tab. 4: Eichung der Titrationsbürette mit Wasser bei 25 °C

Messung	Gewicht Wasser ausgewogen [g]	Korr. um Ab- dampftrate [g]	Volumen Tit.- bürette [ml]
1	1.99094	1.99180	1.99977
2	1.98864	1.98956	1.99752
3	1.98798	1.98889	1.99685
4	1.98790	1.98871	1.99667
5	1.98768	1.98861	1.99657
6	1.98901	1.98996	1.99792
Mittelwert			1.99755
Standardabweichung			0.0011

Die Wasserstoffbürette wurde mit Quecksilber bei 25.00 $\pm$ 0.01 °C geeicht. Hierzu wurde die fettfreie, auf 25 °C thermostatisierte Bürette blasenfrei mit Quecksilber gefüllt (durch Anlegen von Vakuum). Nach 15 Minuten wurde der Stand der Quecksilberkuppe in der Bürette abgelesen, die Bürette halb entleert und erneut der Füllstand registriert. Das abgelassene Quecksilber wurde ausgewogen. Mit dem in der Bürette verbliebenen Quecksilber wurde eine analoge Messung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tab. 5: Eichung der Wasserstoffbürette mit Quecksilber

Messung	Meniskus- differenz [cm]	Gewicht des abgel. Hg [g]	Volumen [ml]	Durchm. [cm]
1	31.10	119.9243	8.86058	0.60229
2	39.56	152.5863	11.27381	0.60237
3	40.12	154.8812	11.44337	0.60263
4	30.86	118.8941	8.78447	0.60203
5	36.11	139.3931	10.29903	0.60261
6	33.77	130.1421	9.61552	0.60211

mittlere lichte Weite

0.60234

Standardabweichung

0.00023

Nach Berücksichtigung der Luftauftriebskorrektur des ausgewogenen Quecksilbers wurde mit der von Grau ³⁾ angegebenen Tabelle das jeweilige dem Quecksilber entsprechende Volumen berechnet und mit Hilfe der dazugehörigen Meniskushöhe die lichte Weite der Wasserstoffbürette berechnet.

Die bei der Ermittlung des Bürettendurchmessers resultierende Standardabweichung ist ein unmittelbares Maß für den Fehler, mit dem die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs behaftet ist.

Die Linearität des elektropneumatischen Signalwandlers wurde über einen Bereich von 50 cm Quecksilbersäule in der Wasserstoffbürette bei drei verschiedenen Wasserstoffdrücken geprüft. Die in Tabelle 6 angegebenen Werte lassen sich durch eine lineare Funktion mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0.99999$ ausdrücken.

Tab. 6: Spannung des elektrischen Steuersignals des elektropneumatischen Signalwandlers in Abhängigkeit von der Höhe des Quecksilberstandes in der Wasserstoffbürette bei drei verschiedenen Drücken

Luftdruck (wahrer Barometerst. Stationshöhe): 751.3 Torr

Wasserstoffdruck in der Bürette: 790.6 Torr

Quecksilberstand [mm]	Spannung [V]
245.84	0.505
304.02	1.006
362.00	1.503
423.66	2.027
479.42	2.499
554.64	3.143
618.08	3.685
664.10	4.080
719.48	4.558
764.24	4.941

Korrelationskoeffizient $r = 0.999998$

Wasserstoffdruck in der Bürette: 769.3 Torr

Quecksilberstand [mm]	Spannung [V]
266.70	0.530
325.78	1.039
386.34	1.555
443.44	2.043
507.04	2.585
552.60	2.974
609.02	3.460
683.98	4.100
734.40	4.534
781.20	4.939

Korrelationskoeffizient $r = 0.999998$

Wasserstoffdruck in der Bürette: 751.7 Torr

295.18	0.628
339.14	1.008
398.04	1.512
456.10	2.008
517.20	2.529
548.08	2.795
608.82	3.312
636.86	3.551
697.24	4.070
745.80	4.489

Korrelationskoeffizient $r = 0.999998$

2.4 Kalibrierung

Im Hinblick auf die mit der präzisen Messung elektrischer Energie verbundenen Probleme ⁴⁾, wurde eine chemische Eichung des Kalorimeters vorgenommen. Dabei wurde einmal die Reaktion einer wässrigen Lösung von "Tris" [Tris(hydroxymethyl)aminomethan] mit einer wässrigen HCl-Lösung herangezogen, die als Standard für die Titrationskalorimetrie vorgeschlagen wurde ⁵⁾, und zum anderen die mit hoher Genauigkeit bekannte Ionisationsenthalpie des Wassers. Beide Verfahren haben den Vorteil, daß die Präzisionstitrationsbürette in die Eichung mit einbezogen wird.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie, die mit der Protonierung von Tris-Lösungen verbunden ist, wurde eine 1 N HCl-Lösung bei 25 °C mit der Titrationsbürette des Kalorimeters zu 25 ml einer im Reaktionsgefäß vorgelegten 0.1 N Tris-Lösung dosiert. Das hierbei erhaltene Meßsignal wurde dann mit dem Mittelwert des vor und nach der Titration mit dem elektrischen Referenzheizer erzeugten Meßsignals verglichen. Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnisse beziehen sich auf die im Reaktionsgefäß vorliegende Ionenstärke von 0.09 - 0.1 M, die wegen fehlender Literaturdaten nicht auf unendliche Verdünnung umgerechnet werden kann.

Tab. 7: Reaktionsenthalpie der Protonierung einer wässrigen Tris-Lösung bei 25 °C

Messung	Wärmefluß a) [mcal s ⁻¹]	-ΔH° b) [kcal mol ⁻¹]
1	4.841	11.34
2	4.823	11.30
3	4.852	11.37
4	4.829	11.31
5	4.835	11.33
6	4.815	11.28
Mittelwert		11.32
Standardabweichung		0.03

a) Titrationsgeschwindigkeit $4.167 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$

b) Um 274 cal mol⁻¹ für Verdünnungsenthalpie der 1 N HCl auf 0.0961 N korrigiert ⁸⁾

Der erhaltene Wert von -11.32 kcal mol⁻¹ stimmt gut mit dem von Wadsö ⁶⁾ (-11.35 kcal mol⁻¹, I = 0.05 M) und von Hansen ^{5b)} (-11.32 kcal mol⁻¹, I = 0.02 - 0.003 M) ermittelten Werten überein.

Die Ionisationsenthalpie des Wassers wurde bei einer Ionenstärke von $I = 0.04$ sowie 0.01 M bestimmt. Hierzu wurde eine 1 bzw. eine 0.02 N HCl -Lösung zu 25 ml einer 0.04 bzw. 0.01 N NaOH -Lösung titriert und die resultierende Reaktionswärme mit der des Referenzheizers verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tab. 8: Ionisationsenthalpie des Wassers bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Messung ^{a)}	Wärmefluß [mcal s ⁻¹]	Titrationssge- schwindigkeit x 10 ⁷ [mol s ⁻¹]	-ΔH ^o ^{b)} [kcal mol ⁻¹]
1	5.732	4.167	13.350
2	5.733	4.167	13.353
3	5.727	4.167	13.338
4	1.125	0.833	13.324
5	1.124	0.833	13.305
6	1.127	0.833	13.343
Mittelwert			13.336
Standardabweichung			0.017

a) Messung Nr. 1-3: 1 N HCl und 0.04 N NaOH

Messung Nr. 4-6: 0.2 N HCl und 0.01 N NaOH

b) Auf unendliche Verdünnung korrigiert ⁸⁾ um 405 cal mol^{-1} für 1 N HCl , 71 cal mol^{-1} für 0.04 N NaOH und -71 cal mol^{-1} für die resultierende 0.04 N NaCl -Lsg.

Die Werte stimmen sehr befriedigend mit den Angaben in der Literatur überein (Hale ⁷⁾ $-13.35 \text{ kcal mol}^{-1}$, Swanson ⁸⁾ $-13.336 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Die Kalibrierungen wurden periodisch im Abstand von mehreren Monaten wiederholt, ohne daß außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen auftraten.

2.5 Lösungsenthalpien

Die bei der Hydrierung von Olefinen in Lösung resultierende Reaktionsenthalpie umfaßt außer der interessierenden Enthalpiedifferenz von Edukt und Produkt auch einen durch das Lösungsmittel bedingten Beitrag, der sich bei der gewählten Arbeitsweise als die Differenz der Lösungsenthalpien von Edukt und Produkt in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel ergibt. Im Hinblick auf die hohe Verdünnung der im Reaktionsgefäß vorliegenden Lösungen (ca. $5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) kann man hierbei, ohne einen nennenswerten Fehler zu machen, jeweils auf die erste Lösungsenthalpie zurückgreifen ⁹⁾.

Fuchs ¹⁰⁾ hatte für eine größere Zahl von Alkenen und die dazugehörigen Alkane erste Lösungsenthalpien in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ermittelt. Für die 16 von ihm angegebenen Substanzpaare ist die mittlere Differenz der Lösungsenthalpien in Cyclohexan nur $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ und läßt erkennen, daß für einfache ungesättigte Systeme in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan die Berücksichtigung der Lösungsenthalpiebeiträge sich erübrigt. Die Korrektur liegt in der Fehlerbreite der Methode (s. Kap. 2.7) und weist auch in ihrer Richtung keinen Trend auf. Das ist nicht der Fall, wenn man zu polaren Lösungsmitteln übergeht. Hier hat die gesättigte Verbindung stets die größere Lösungsenthalpie. Die Vernachlässigung der Beiträge

der Lösungsenthalpien führt hier zu einem systematischen Fehler, der für die obigen 16 Substanzpaare in Methanol einen mittleren Fehler von $0.39 \text{ kcal mol}^{-1}$ bedingt.

Um zu überprüfen, ob diese Aussage auch für höhere ungesättigte Systeme zutrifft, wurde die erste Lösungsenthalpie für einige repräsentative Polyene und die entsprechenden Alkane in Cyclohexan, Methanol und Eisessig ermittelt. Die Einbeziehung von Eisessig in diese Untersuchung war geboten, um die zahlreichen von Turner ¹⁾ in diesem Lösungsmittel bestimmten Hydrierwärmen mit diesen Ergebnissen vergleichen zu können.

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wurden 25 ml reinen Lösungsmittels jeweils im Reaktionsgefäß vorgelegt und das Substrat mit der Präzisionsbürette des Kalorimeters zudosiert. Durch Extrapolation der resultierenden integralen Lösungsenthalpie gegen $t = 0$ wurde die erste Lösungsenthalpie ($\Delta H_{L,\infty}^i$) ermittelt. Ein repräsentatives Diagramm ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.



Abb. 9: Lösungsenthalpie

Tab. 9: Erste Lösungsenthalpien bei 25 °C

Substrat	$\Delta H_{L,\infty}^i$ [kcal mol ⁻¹]		
	Eisessig	Methanol	Cyclohexan
n-Hexan	1.25 ^{a)d)}	1.12 ^{a)} 1.20 ^{b)}	0.15 ^{a)} 0.27 ^{b)}
1-Hexen	0.93	0.78 ^{b)}	0.31 ^{b)}
1,5-Hexadien	0.60	0.45 ^{b)}	0.39 ^{b)}
n-Heptan	1.44 ^{c)}	1.39 ^{b)}	0.39 ^{b)}
1-Hepten	1.10	1.01 ^{b)}	0.35 ^{b)}
2,2,5,5-Tetramethylhexan	1.81	1.61 ^{b)}	0.19 ^{b)}
trans-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen		1.26 ^{b)}	0.18 ^{b)}
2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin	1.35	0.88	0.30
Cyclopentan	1.17	0.94 ^{b)}	0.03 ^{b)}
Cyclopenten	0.72	0.59 ^{b)}	0.21 ^{b)}
1,3-Cyclopentadien	0.37	0.40	0.47
Cyclohexan	1.45	1.18 ^{b)}	--
Cyclohexen	0.97	0.89 ^{b)}	0.10 ^{b)}
1,4-Cyclohexadien	0.68	0.49	0.34
Benzol	0.47	0.33 ^{b)}	0.91 ^{b)}
Cycloheptan	1.60	1.35	0.00
Cyclohepten	1.20	1.02	0.05
1,3-Cycloheptadien	0.88	0.56	0.25
1,3,5-Cycloheptatrien	0.64	0.28	0.41

Substrat	$\Delta H_L^i \infty$ [kcal mol ⁻¹]		
	Eisessig	Methanol	Cyclohexan
Cyclooctan	1.72	1.48, 1.54 ^{b)}	-0.05, -0.03 ^{b)}
cis-Cycloocten	1.30	1.16	0.02
1,5-Cyclooctadien	0.85	0.74	0.21
Cyclooctatetraen	0.64	0.32	0.58

a) Lit. 9), b) Lit. 10), c) Lit. 11), d) Lit. 12)

Die in Tabelle 9 aufgelisteten Werte lassen erkennen, daß Polyene in Cyclohexan eine mit steigender Zahl von Doppelbindungen zunehmend größer werdende erste Lösungsenthalpie besitzen, während in polaren Lösungsmitteln ein umgekehrter Trend zu verzeichnen ist. Hieraus ergibt sich, daß bei der Hydrierung hoch ungesättigter Systeme auch in Cyclohexan eine Lösungsmittelkorrektur notwendig wird. Da diese Korrekturen für Cyclohexan und Eisessig entgegengesetzte Vorzeichen haben, resultiert, daß die Hydrierwärmen von Cyclooctatetraen z.B. sich in diesen Lösungsmitteln um 1.7 kcal mol⁻¹ unterscheiden müssen.

2.6 Katalysator und Lösungsmittel

Williams ¹¹⁾, der als erster Hydrierwärmen in Lösung bestimmt hat, berichtet von einer Abhängigkeit der Hydrierwärme von dem verwendeten Katalysator, wobei als Katalysatoren reduziertes PtO_2 sowie PdO und als Lösungsmittel Decahydronaphthalin, Cyclohexanol, Ethanol und Eisessig getestet wurden. Nur in Eisessig beobachtete er eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit, wobei allerdings der Wasserstoffverbrauch in der Regel den theoretisch geforderten Wert überstieg.

Skinner ¹²⁾ bestätigte diese Angaben, nach denen der Wasserstoffverbrauch mit Pt um 3 - 4 % und mit Pd um 1 - 2 % zu hoch sein soll. Für die Auswertung beziehen sich diese Autoren sowie auch Turner ¹³⁾, der die gleichen Reaktionsbedingungen für seine Messung benutzt hat, stets auf die verbrauchte Menge an Wasserstoff.

Im Hinblick auf die beobachtete Diskrepanz von Wasserstoffverbrauch und Einwaage und die Tatsache, daß eine Reihe interessanter Olefine gegen Eisessig nicht beständig sind, wurde nach alternativen Hydrierbedingungen gesucht. Durch Variation der Titrationsgeschwindigkeit wurde vergleichend die Geschwindigkeit der Hydrierung von Cycloocten und Benzol mit verschiedenen Katalysatoren in Cyclohexan, Ethanol und Eisessig bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: Hydriergeschwindigkeit von Cycloocten und Benzol in Cyclohexan, Ethanol und Eisessig bei 25 °C

Substrat: cis-Cycloocten ^{b)}

Katalysator ^{a)}	Cyclohexan	Ethanol	Eisessig
Pd/C	+++	++	+
Pt/C	+++	++	
Pt-Mohr	+		
Pd/BaSO ₄	-		-
PtO ₂	-	-	+

Substrat: Benzol ^{b)}

Pd/C	-		-
Pt/C	-		-
Pt-Mohr	+		-
PtO ₂	-		-

a) Jeweils 1×10^{-4} g Atome Metall

b) stationäre Hydrierbedingungen (Plateau) wurden erreicht bei Titrationsgeschwindigkeiten von: (+++) $< 0.5 \times 10^{-6}$; (++) $< 0.5 \times 10^{-7}$; (+) $< 0.5 \times 10^{-8} [\text{mol s}^{-1}]$, (-) es wurde kein stationärer Zustand erreicht

Augenscheinlich ist Eisessig keineswegs das optimale Lösungsmittel. Im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint Cyclohexan das Lösungsmittel der Wahl zu sein, wobei als Katalysator für die Hydrierung von Olefinen Pd/C und für die Hydrierung von Aromaten Pt-Mohr sich anbietet.

Bei der Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel muß wegen seines relativ hohen Dampfdruckes dafür Sorge getragen werden, daß kein Lösungsmitteldampf in die Wasserstoffbürette gelangt, da andernfalls die Hydrierwärmebestimmung durch freiwerdende Kondensationswärme verfälscht wird. Das Problem wurde durch Verwendung einer sehr engen Kapillare zwischen Reaktionsgefäß und Wasserstoffbürette gelöst, die wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs während der Reaktion eine Rückdiffusion von Lösungsmitteldämpfen verhindert. Bei dieser Arbeitsweise stimmt dann der Wasserstoffverbrauch sehr genau mit dem auf Grund der Einwaage geforderten Wert überein (siehe Tabelle 12).

Bei der Hydrierwärmebestimmung wird unterstellt, daß der Katalysator am Ende der Reaktion unverändert vorliegt. Da die verwendeten Katalysatoren bzw. das Trägermaterial gute Adsorptionsmittel sind, kann a priori jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß das bei der Hydrierung entstehende Produkt nicht durch selektive Adsorption den Katalysator verändert und damit den Meßwert verfälscht. Es wurde daher für einige repräsentative Olefine ge-

Tab. 11: Hydrierwärme einiger Olefine bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei 25 °C

Substrat	Titr. Geschw. $\times 10^4$ [mmol/s]	Katalysator		Lösungs- mittel	H ₂ -Verbr. in Mol- proz. d. Einwaage	$-\Delta H^{b)c)}$ [kcal/mol]
		Typ ^{a)}	Menge [mg]			
1-Hepten	0.978	A	506	Eisessig	99.45	30.3
"	1.964	A	79	C.-hexan	100.63	30.3
"	1.010	A	100	n-Heptan	100.09	30.3 ^{d)}
Cyclopenten	1.084	A	502	Eisessig	99.72	26.7
"	1.899	A	50	C.-hexan	99.63	26.8
Cyclohexen	1.051	A	508	Eisessig	100.31	28.4
"	2.175	A	79	C.-hexan	100.18	28.4
Cyclohepten	1.083	A	537	Eisessig	99.38	26.4
"	2.335	A	81	C.-hexan	100.47	26.4
"	1.087	A	509	C-heptan	99.83	26.4 ^{e)}
Cycloocten	1.110	A	501	Eisessig	99.76	24.4
"	2.500	A	200	C.-hexan	100.32	24.5
"	2.378	A	100	"	99.87	24.4
"	2.280	A	32	"	99.41	24.5
"	2.378	B	100	"	100.74	24.5
"	2.378	C	50	"	99.52	24.4
"	2.378	D	100	"	100.65	24.6

Legende:

a) A : Pd/C 10%, B : Pd/C 5%, C : Pt-Mohr, D : Pt/C 10 %

- b) Mittelwert aus mindestens zwei Bestimmungen
- c) korrigiert jeweils um Lösungsenthalpie gemäß Tab. 9
- d) erste Lösungsenthalpie von 1-Hepten in n-Heptan wurde nach der in Abschnitt 2.5 angegebenen Methode zu $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.
- e) Lösungsenthalpie von Cyclohepten in Cycloheptan wurde mit $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt.

prüft, ob der Wasserstoffverbrauch sowie die Hydrierwärme von den Reaktionsbedingungen (Typ und Menge des Katalysators sowie Art des Lösungsmittels) abhängen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Innerhalb der Fehlergrenze ist keine Abhängigkeit der Hydrierwärme von den Reduktionsbedingungen zu erkennen.

2.7 Fehler

Der mit der Hydrierwärmebestimmung verbundene methodische Fehler wird bei einer Vertrauensgrenze von 95 % zu 0.32 % abgeschätzt. Er ergibt sich als Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der folgenden nicht voneinander abhängigen Größen (in Prozent):

- Fehler der Kalibrierung des Kalorimeters, der mit dem 2.45 fachen der Standardabweichung (Tab. 8) angesetzt wurde 0.31
- Fehler in der Konzentration der für die Kalibrierung benutzten HCl-Lösung 0.03
- Fehler, mit dem die Ionisationsenthalpie des Wassers behaftet ist 0.05
- geschätzter Einwaagefehler 0.03
- Fehler bei der Auffüllung des Meßkolbens, der mit dem 2.45 fachen der Standardabweichung in einer Serie von Eichungen des Kolbens mit Wasser bei 25°C angesetzt wurde 0.03

Der für die Genauigkeit der Hydrierwärmemessung wichtigste Parameter, der naturgemäß in die Fehlerabschätzung nicht eingeht, ist die Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufes. Diese Größe läßt sich im Idealfall durch

gaschromatographische Analyse von Substrat und Produkt abschätzen, wobei nur in Ausnahmefällen mit einem Fehler von 0.2 % gerechnet werden muß. Da bei dieser Methode jedoch Polymere nicht erfaßt werden, und eine Reihe von Substraten der Gaschromatographie nicht zugänglich sind, wurde zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs der Wasserstoffverbrauch herangezogen. Bei der Erfassung dieses Wertes wird der Fehler auf 0.7 % geschätzt bei einer Vertrauensgrenze von 95 %, wobei die Fehlerbeiträge der folgenden Größen berücksichtigt wurden (in Prozent):

- Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffdrucks 0.20
- Fehler in der Volumenbestimmung der Wasserstoff-Bürette, der mit dem 2.45 fachen der Standardabweichung in einer Serie von Eichungen der Bürette mit Quecksilber bei 25 °C angesetzt wurde 0.10
- Fehler im Wasserstoffverbrauch der in Tab. 12 angegebenen Hydrierungen von Cyclohexen gegenüber dem Erwartungswert der Einwaage, der mit dem 2.23 fachen des mittleren Fehlers angesetzt wurde. In diesem System war der einheitliche Reaktionsverlauf durch sorgfältige Reinigung und gaschromatographische Kontrolle sichergestellt worden 0.69

Die relativ große Schwankungsbreite bei der Erfassung des Wasserstoffverbrauchs dürfte ihre Ursache einmal in der nicht immer erreichten Sättigung der Substratlösung mit Wasserstoff haben, die naturgemäß immer nur zu einem zu hohen Wasserstoffverbrauch Anlaß gibt. Weiter wird unterstellt, daß die Beladungsdichte des Katalysators mit Wasserstoff am Anfang und Ende der Reaktion gleich bzw. während der Reaktion konstant ist. Dieser Zustand wird oft nur langsam erreicht, und die Wasserstoffmessung erfolgt, bevor der Gleichgewichtszustand sich eingestellt hat.

Tab. 12: Wasserstoffverbrauch bei der Hydrierung von
Cyclohexen bei 25 °C in Cyclohexan

Messung	Einwaage [mmol]	H ₂ -Verbrauch [mmol]	Abweichung [%]	-ΔH [kcal mol ⁻¹]
1	0.62503	0.62540	0.05	28.49
2	0.60345	0.60020	0.54	28.39
3	0.68418	0.68639	0.32	28.34
4	0.71348	0.71422	0.10	28.51
5	0.71348	0.71589	0.34	28.55
6	0.71348	0.71088	0.37	28.42
7	0.71348	0.71880	0.74	28.57
8	0.69689	0.69879	0.27	28.38
9	0.69689	0.69951	0.37	28.40
10	0.49971	0.49950	0.04	28.36
Mittelwert			0.31	28.44
Standardabweichung				0.08

2.8 Vergleich mit Literaturdaten

In Tabelle 13 sind die Hydrierwärmen einiger repräsentativer Olefine zusammengestellt, die mit literaturbekannten Werten verglichen werden. Alle Werte wurden in Cyclohexan bei 25 °C gemessen und mit Hilfe von Tabelle 9 um den Lösungsmittelleffekt korrigiert. Die Angaben beziehen sich jeweils auf den Mittelwert mehrerer Messungen, die Fehlerangabe auf die resultierende Standardabweichung bzw., wenn größer, auf den methodischen Fehler.

Die Literaturwerte wurden, soweit notwendig, auf 25 °C korrigiert und ebenfalls mit Tabelle 9 um Lösungsmittelleffekte bereinigt.

Die Übereinstimmung ist durchweg gut. Mit Ausnahme des cis-Cyclooctens fallen die ermittelten Hydrierwärmen in die Streubreite der Literaturwerte. Die Tatsache, daß unter den verschiedensten Bedingungen (s. Tabelle 11) für das cis-Cycloocten übereinstimmende Werte gefunden wurden, stellt die Angaben der Literatur in Frage. Tendentiell sind die ermittelten Werte höher als die PtO_2 /Eisessig-Werte der Literatur. Der Unterschied dürfte durch den Umstand bedingt sein, daß diese Werte alle auf Grund des Wasserstoffverbrauchs berechnet wurden, der bei diesen Reaktionsbedingungen jedoch tendentiell zu groß ist (s. Abschnitt 2.6).

Tab. 13: Hydrierwärmern einiger Olefine in Cyclohexan
bei 25 °C

Substrat	diese Arbeit		Literaturdaten	
	$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	N ^{a)}	$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	Methode ^{b)}
1-Hepten	30.3 ± 0.1	4	29.9 ¹⁵⁾	H (Gasphase)
			29.7 ¹⁵⁾	H (AcOH)
			30.2 ¹⁵⁾	V
Cyclopenten	26.8 ± 0.2	4	26.7 ¹⁵⁾	H (Gasphase)
			26.5 ¹⁶⁾	H (AcOH)
			26.3 ¹⁵⁾	C
Cyclohexen	28.4 ± 0.1	10	28.4 ¹⁷⁾	H (Gasphase)
			27.6 ¹³⁾	H (AcOH)
			28.3 ¹⁵⁾	V
Cyclohepten	26.4 ± 0.1	4	26.3 ¹⁵⁾	H (Gasphase)
			26.2 ¹⁵⁾	H (AcOH)
cis-Cyclo- octen	24.5 ± 0.2	10	23.3 ¹⁵⁾	H (Gasphase)
			23.4 ¹⁷⁾	H (AcOH)

a) N = Zahl der Messungen

b) H : katalytische Hydrierung, V : Verbrennungskalorimetrie, AcOH : Lösungsmittel Eisessig

2.9 Schlußfolgerung

Die isotherme Titrationskalorimetrie hat gegenüber der konventionellen Methode mehrere Vorteile:

- Es erübrigt sich die Messung von Wärmekapazitäten und die Korrektur für den Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgefäß und seiner Umgebung.
- Der Meßwert wird als Funktion der Titrationsgeschwindigkeit erhalten, und jeder Punkt der Kurve entspricht damit einer Messung bei der konventionellen Arbeitsweise.
- Die konzentrations- sowie zeitabhängige Verfolgung der Reaktion liefert mit einer Messung Informationen, die sonst nur durch größere Serien von Messungen zu gewinnen sind, wie z.B. die Bestimmung der ersten Lösungsenthalpie zeigt.

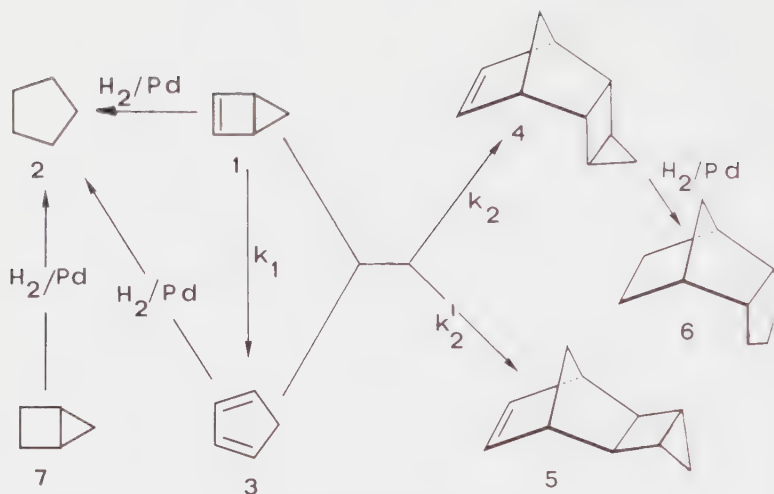
Diesen Vorteilen steht ein höherer apparativer Aufwand gegenüber. Wie gezeigt wurde, können die apparativen Probleme bei einer methodischen Fehlerbreite von 0.3 % jedoch als gelöst betrachtet werden. Die kritische Größe für die Hydrierwärmebestimmung besteht nicht mehr in der Präzision der kalorischen Messung, sondern in der Evaluierung der Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufs. Hier aber liefert die Titrationskalorimetrie zusätzliche Informationen.

Wenngleich die Empfindlichkeit des Gerätes es erlaubt, Reaktionsenthalpien bis zu einem Wärmefluß von 0.1 mcal s^{-1} zu messen, ist bei der derzeitigen Arbeitsweise, bedingt durch die Dosiertechnik und die Wasserstoffmeßtechnik, ein Substanzbedarf von $0.25 / n \text{ mmol}$ (n = Zahl der Doppelbindungen) erforderlich.

3. Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens

Im Hinblick auf die Konjugationsfähigkeit des Cyclopropanrings ¹⁸⁾ sollte das Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (1) als Pseudocyclobutadien einen antiaromatischen Charakter besitzen ¹⁹⁾. In der vorliegenden Arbeit wurde die hieraus resultierende Destabilisierung durch Bestimmung der Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von 1 und Vergleich mit der nichtgestörten Cyclobutensysteme ermittelt.

Bei der katalytischen Hydrierung von 1 wird als alleiniges Produkt Cyclopentan (2) erhalten. Die Bildungsenthalpie von 1 ist damit über seine Hydrierwärme mit der bekannten Bildungsenthalpie des Cyclopentans (2) verknüpft. Die Messung der Hydrierwärme wird jedoch erschwert durch die bei Raumtemperatur bereits langsam erfolgende Ringöffnung zum Cyclopentadien (3), das seinerseits dann mit dem Substrat zu den Diels-Alder-Addukten 4 und 5 weiterreagiert. Bei der Hydrierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (1) liegt also stets ein Gemisch aus 1, 3, 4 und 5 vor. Die Bestimmung der Hydrierwärme von 1 ist damit an zwei Voraussetzungen gebunden: Erstens muß die Kinetik des Systems bekannt sein, um die genaue Produktzusammensetzung zum Zeitpunkt der Hydrierung berechnen zu können. Zweitens müssen Werte für die Hydrierwärme von 3, 4 und 5 vorliegen.



3.1 Kinetik der Isomerisierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens

Braumann ²⁰⁾ hat die Kinetik der Umlagerung $\underline{1} \longrightarrow \underline{3}$ in der Gasphase untersucht. Die unter diesen Bedingungen ermittelten Aktivierungsparameter lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf die flüssige Phase übertragen ²¹⁾. Es wurde daher die Reaktion von $\underline{1}$ bei 25 °C in n-Heptan bzw. THF verfolgt. Die Ringöffnung $\underline{1} \longrightarrow \underline{3}$ sollte einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen, wenn dafür gesorgt wird, daß das entstehende Cyclopentadien ($\underline{3}$) hinreichend schnell abgefangen wird und damit nicht mehr für die Bildung von $\underline{4}$ bzw. $\underline{5}$ zur Verfügung steht. Das wird erreicht, wenn 0.04 M THF-Lösungen von $\underline{1}$ in Gegenwart eines 12 fachen Überschusses an N-Phenylmaleinimid bei 25 °C thermolysiert werden. Dilatometrische Verfol-

gung ²²⁾ der Reaktion ergab für die Geschwindigkeitskonstante k_1 einen Wert von:

$$k_1 = (1.03 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999$.

Zur Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_2' wurden n-Heptan-Lösungen von 1 auf 25 °C erhitzt und gaschromatographisch die Reaktion verfolgt. Dabei wurden die Konzentrationen von 1 und 3 durch Vergleich mit einem Standard (n-Pentan) ermittelt. In einer zweiten Analyse wurde das Verhältnis der Dimeren 4 und 5 bestimmt, das sich erwartungsgemäß als konzentrations- und zeitunabhängig erwies und einen Wert von 93.6 (4) zu 6.4 (5) hatte. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und geschätzten Werten für k_2 und k_2' wurde in einer Simulationsrechnung der Konzentrations - Zeit Verlauf des Systems so lange variiert, bis eine optimale Anpassung an den experimentell beobachteten Verlauf (rms-Wert $< 0.0002 \text{ mol}^{-1}$) erreicht war (s. Abbildung 10). Berücksichtigt man bei der Simulation auch die Dimerisierung des Cyclopentadiens ($k_{\text{DIM}} = 1.08 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²³⁾), so führt das nicht zu außerhalb der Analysengenauigkeit liegenden Konzentrationsänderungen. In Übereinstimmung konnte gaschromatographisch auch kein dimeres Cyclopentadien nachgewiesen werden.

Wie Tabelle 14 erkennen läßt, zeigen die nach dieser Methode für unterschiedliche Startkonzentrationen an 1

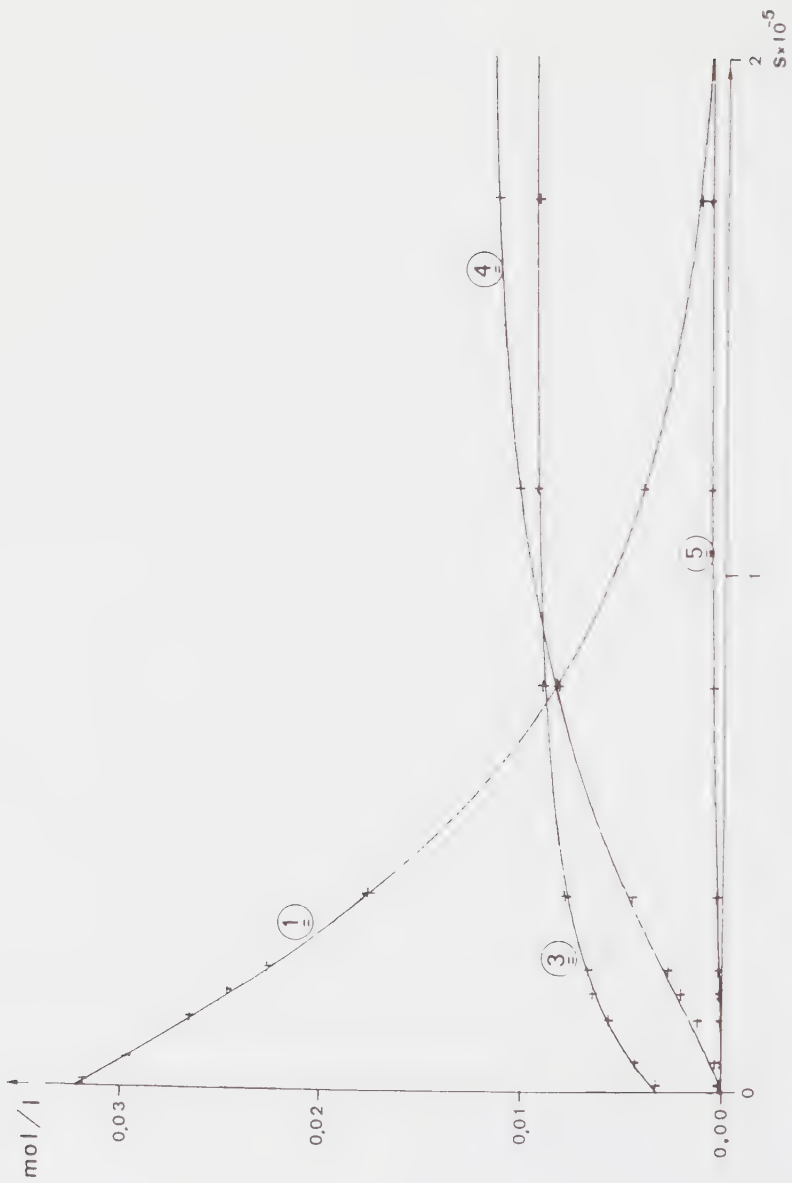


Abb. 10: Diagramm der Simulationsrechnung

ermittelten Werte für k_2 und k_2' eine befriedigende Übereinstimmung.

Tab. 14: Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_2' , ermittelt aus der Thermolyse von 1 bei 25 °C in n-Heptan, ausgehend von unterschiedlichen Startkonzentrationen.

<u>1</u> [mol l ⁻¹] bei t = 0 s	0.0318	0.1888	0.2225	0.2507
<u>2</u> [mol l ⁻¹] bei t = 0 s	0.0032	0.0036	0.0049	0.0049
$k_2 \times 10^4$ [mol ⁻¹ s ⁻¹]	8.9	8.8	8.7	9.2
$k_2' \times 10^4$ [mol ⁻¹ s ⁻¹]	0.6	0.6	0.6	0.6

3.2 Hydrier- und Umlagerungswärmen

Das für die Bestimmung der Hydrierwärme benutzte Kalorimeter wurde in Abschnitt 2 beschrieben. Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Alle Messungen wurden bei 25 °C in Cyclohexan bzw. n-Heptan durchgeführt. Auf eine Bestimmung des hier ohnehin kleinen Lösungsmittelleffektes wurde verzichtet, da bei der Berechnung der Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von 1 die Lösungsmittelkorrekturen wegen der Differenzbildung praktisch herausfallen (s.Kap. 2.5).

Die Hydrierwärme des Cyclopentadien (3) ist von Kistiakowsky²⁴⁾ bei 82 °C in der Gasphase bestimmt worden ($-\Delta H = 50.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach Umrechnung auf Standardbedingungen²⁵⁾, Korrektur um die Differenzen der Verdampfungs-²⁷⁾²⁸⁾ und Lösungsenthalpien (s. Tab. 9) verbleibt gegenüber dem in dieser Arbeit bestimmten Wert eine Differenz von $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Betrag ist zwar größer als der kombinierte Fehler der beiden Meßmethoden, könnte aber eine Erklärung finden in dem von Kistiakowsky gemachten Vorbehalt bezüglich der Genauigkeit seines Cyclopentadien-Wertes.

Die Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pentans (7) hat Turner²⁹⁾ bei 25 °C in Eisessig bestimmt ($-\Delta H = 55.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Um diesen Wert mit dem in Cyclohexan ermittelten Wert zu vergleichen, muß jeweils um die Differenz der Lösungsenthalpien korrigiert werden. Diese sind für das vorliegende System nicht bekannt, lassen sich aber zu -0.1 bzw. $+0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ abschätzen (s. Kap. 2.5). Die verbleibende Differenz von $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht den tendentiell in Eisessig/ PtO_2 zu niedrig gefundenen Hydrierwerten (s. Kap. 2.8).

Die Messung der Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (1) wurde, bedingt durch die hier erforderliche begleitende gaschromatographische Analyse, in n-Heptan durchgeführt. Da unter den Reaktionsbedingungen von 25 °C sich 1 bereits merklich umlagert, ist eine Auswertung der Messung nur möglich, wenn die genaue Zu-

sammensetzung der Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Zudosierung zum Reaktionsgefäß bekannt ist, in dem dann spontan die Hydrierung erfolgt. Die Reaktionslösung wurde nach Thermostatisierung auf 25 °C gaschromatographisch zum Zeitpunkt $t=0$ der Messung auf den Gehalt an 1, 3, 4 und 5 analysiert und die im Reaktionsverlauf erfolgenden anschließenden Konzentrationsänderungen mit Hilfe der zuvor bestimmten kinetischen Daten berechnet. Eine Überprüfung der so ermittelten Konzentrationsprofile war einmal über den Wasserstoffverbrauch möglich, der mit zunehmendem Anteil an Dimeren abnimmt. Zum anderen wurde die zeitliche Änderung der im Reaktionsverlauf frei werdenden Energie mit dem aus der kinetischen Simulation berechneten Wert korreliert. Nach beiden Methoden ergab sich zu den mit kinetischen Daten berechneten Konzentrationen eine Übereinstimmung von 1 bzw. 2 %. Bei der Berechnung der Hydrierwärme von 1 wurde vereinfachend für die Hydrierwärme von 5 der für das exo-Isomere 4 ermittelte Wert verwendet. Da der von 5 stammende Beitrag zur gemessenen Reaktionswärme < 0.4 % ist, bedingt diese Näherung keinen signifikanten Fehler.

Ein zweiter Zugang zur Bildungsenthalpie des Bicyclo-[2.1.0]pent-2-ens (1) ist über die Reaktionsenthalpie seiner Umlagerung zum Cyclopentadien (3) gegeben, dessen Bildungsenthalpie über seine Hydrierwärme mit der des Cyclopentans verbunden ist. Die Umlagerung 1 $\longrightarrow$ 2 erfolgt an einem Pd/Kohle Katalysator mit hoher Geschwin-

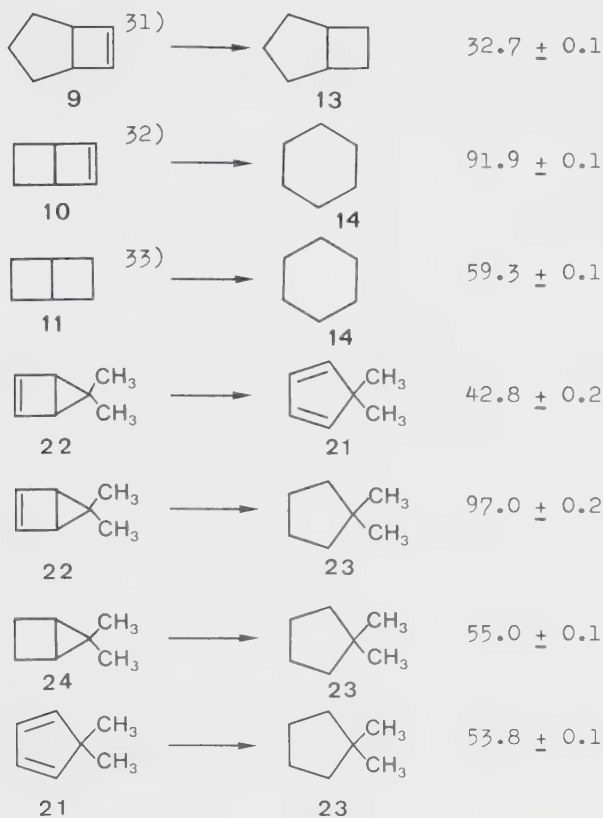
Tab. 15: Hydrier- und Umlagerungswärmen in Cyclohexan
bei 25 °C

Reaktion	ΔH [kcal mol ⁻¹] ^{a)}
 1 → 3	47.8 ± 0.5 ^{b)}
 1 → 2	98.0 ± 0.5 ^{b)}
 7 → 2	56.1 ± 0.1
 3 → 2	51.4 ± 0.1
 4 → 6	86.7 ± 0.3
 8 → 12	35.2 ± 0.1

30)

Reaktion

$-\Delta H$
[kcal mol⁻¹]^{a)}



- a) Als Fehler wurde, wenn nicht besonders spezifiziert, jeweils die halbe Differenz zwischen Duplikatmessungen eingesetzt, mindestens jedoch der methodische Fehler (s.Kap.2.7)
- b) in n-Heptan, 25°C, Fehlerangabe = Standardabweichung aufgrund von vier Messungen.

digkeit bei Raumtemperatur und erlaubte es, die zugehörige Reaktionsenthalpie mit dem Hydrierwärme-Kalorimeter bei 25 °C in n-Heptan zu bestimmen. Die Konzentrationsänderung während des Reaktionsverlaufs wurde in Analogie zur Hydrierwärmebestimmung berechnet. Die Umlagerungsprodukte (3, 4, 5) erwiesen sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil. Das Meßergebnis ist in Tab.15 aufgenommen.

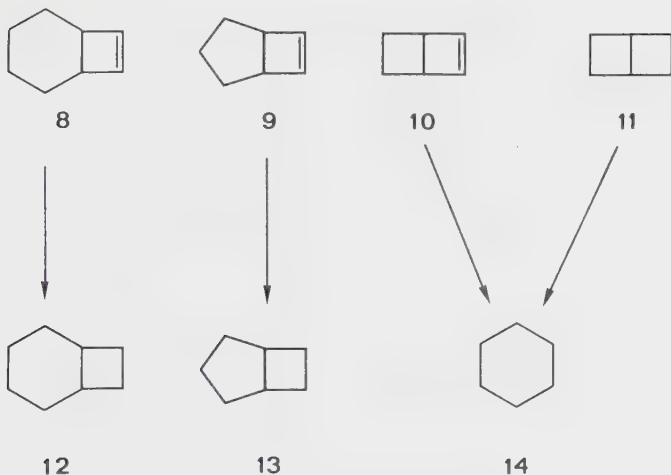
3.3 Diskussion

Ausgehend von der Bildungsenthalpie des Cyclopentans, die durch Verbrennungskalorimetrie genau bekannt ist ²⁸⁾, ergibt sich die Bildungsenthalpie von 1 aufgrund seiner Hydrierwärme (s. Tab.15) zu $\Delta H_f^0 (1) = 72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-25.3 + 98.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), aufgrund der zum Cyclopentadien führenden Reaktionsenthalpie und dessen Hydrierwärme (s. Tab.15 zu $\Delta H_f^0 (1) = 73.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-25.3 + 47.8 + 51.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der Unterschied von $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ fällt in die Fehlerbreite der zur Berechnung jeweils benutzten Größen. Für die weitere Diskussion wird daher der Mittelwert von $\Delta H_f^0 (1) = 73.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugrundegelegt.

Vergleicht man diesen Wert mit der Bildungsenthalpie des gesättigten Bicyclus 7, die sich als Summe aus der Bildungsenthalpie von 2 und der Hydrierwärme von 7 zu $\Delta H_f^0 (1) = 30.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-25.3 + 56.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) ergibt, dann resultiert eine Differenz von $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, die als die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung

im Bicyclus 1 anzusprechen ist.

Um aus diesem Wert den postulierten antiaromatischen Charakter von 1 abzuleiten, bedarf es des Vergleichs mit der Hydrierwärme nicht gestörter Cyclobutene. Deshalb wurde die Hydrierwärme der Verbindungen 8 - 11 bestimmt (s. Tab. 15). Im Falle des Bicyclo[2.2.0]hex-2-ens (10) führt die Reaktion unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff zum Cyclohexan, und die Hydrierwärme ergibt sich hier aus der Differenz zur Hydrierwärme des gesättigten Systems 11.



Wie aus Tab. 15 ersichtlich, ist die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von 8 deutlich größer als die von 9 bzw. 10 (35.2 vs. 32.7 bzw. 32.6 kcal mol⁻¹). Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Vierring durch die Hydrierung flexibler wird und damit

auch die Beweglichkeit des annelierten Rings steigt. Beim Sechsring resultiert aus der gewonnenen größeren Beweglichkeit eine größere konformative Stabilisierung als im 5- oder 4-Ring, dessen Folge eine größere Hydrierwärme ist.

Im Hinblick auf die ähnlichen konformativen Gegebenheiten bietet sich 10 als Vergleichssystem für den Bicyclus 1 an. Die beiden Systeme unterscheiden sich um $9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ in der Hydrierwärme ihrer olefinischen Doppelbindung.

Dieser Wert stimmt mit den MO-Berechnungen von Jorgensen³⁵⁾ recht gut überein (MINDO/3: $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, E.H.: $14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Da in 10 keine nennenswerte konjugative Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem annelierten 4-Ring bestehen sollte, kann diese Differenz als Maß der antiaromatischen Destabilisierung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (1) angesehen werden.

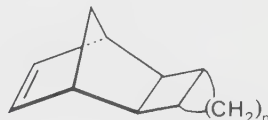
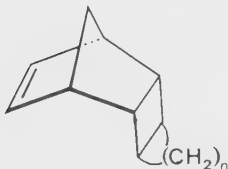
3.4 Dienophile Reaktivität

Die Reaktivität von Dienophil und Dien in der Diels-Alder Reaktion hängt nach Untersuchungen von Sustmann et al³⁵⁾ entscheidend von den HOMO-LUMO-Energiedifferenzen ab. In 1 soll nach MO-Berechnungen die HOMO-LUMO-Differenz geringer als in einem ungestörten Cyclobuten-System sein³⁶⁾. Der antiaromatische Charakter von 1 sollte sich daher auch in einer gesteigerten Reaktivität seiner Doppelbindung manifestieren. Unter diesem Aspekt wurde die Geschwindigkeit

der Diels-Alder Reaktion von Cyclopentadien mit den Cyclobutenderivaten 1, 8, 9 und 10 vergleichend bestimmt.



+

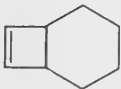
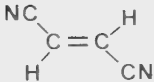


n = 1	<u>1</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
n = 2	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
n = 3	<u>9</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
n = 4	<u>8</u>	<u>19</u>	<u>20</u>

In allen Fällen wurde von den vier möglichen Addukten nur die Bildung von jeweils zwei Isomeren beobachtet. Die Konstitutionen der gaschromatographisch getrennten Produkte sind durch ihre im exp. Teil aufgeführten Spektren gesichert. Die stereochemische Zuordnung basiert hauptsächlich auf der ^1H -NMR-Analyse von 4³⁷⁾. Die endo-substituierten Norbornen-Derivate 4, 15, 17 und 19 zeigen übereinstimmend die Absorption der Vinylwasserstoffe bei tieferem und die der Brückenkopfwasserstoffe bei höherem Feld als die entsprechenden exo-Derivate 5, 16, 18 und 20. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von 3 mit den Cyclobutenderi-

vaten 1, 8, 9 und 10 wurde bei 25 °C bestimmt, wobei der Reaktionsverlauf jeweils gaschromatographisch verfolgt wurde. Im Falle von 1 konkurriert mit der Diels-Alder Reaktion die Ringöffnung des Bicyclus. Die Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ist für dieses System bereits oben beschrieben worden. Bei den Cyclobuten-derivaten 8, 9 und 10 wird die Umsetzung von der Dimerisierung des Cyclopentadiens (3) begleitet (vgl. Kap. 3.6) Die aus den Messungen resultierende Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung von 3 stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert²³⁾ überein. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 16 zusammengestellt. Wie erwartet, reagiert 1 um mehrere Größenordnungen schneller als die übrigen Derivate. In seiner Reaktivität gegenüber Cyclopentadien ist 1 dem Fumaronitril³⁸⁾ vergleichbar (s. Tab. 16).

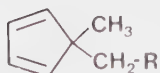
Tab. 16: Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cyclopentadien (2) mit verschiedenen bicyclischen Cyclobutenen bei 25 °C

Dienophil	$k_2 + k'_2$ [mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k_{\text{rel.}}$
 1	9.5×10^{-4}	4.5×10^4
 10	3.2×10^{-7}	1.5×10^1
 9	7.7×10^{-8}	3.7
 8	2.1×10^{-8}	1.0
	$11.3 \times 10^{-4 \text{ a)}}$	5.3×10^4

a) Lit. 37)

3.5 5.5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (22)

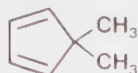
Bedingt durch die geringe thermische Stabilität von 1 sowie durch seine schnelle Diels-Alder Reaktion mit 3 ergab sich für die Bestimmung seiner Hydrierwärme und damit auch für seinen antiaromatischen Charakter ein relativ großer Fehler. Es war daher wünschenswert, die gemessenen Größen an einem geeigneten Derivat zu überprüfen. Das unbekannte 5.5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (22) schien hierfür prädestiniert. Die Darstellung gelang in Analogie zur Synthese des Grundkörpers durch Bestrahlen von 5.5-Dimethyl-1.3-cyclopentadien (21) bei -50°C ³⁹⁾. 21 wurde anders als in der Literatur⁴⁰⁾ angegeben, durch LiAlH_4 -Reduktion des bekannten Tosylats⁴¹⁾ 25 synthetisiert.



21 R-H



22



23

25 R-OTs



24

Die Struktur von 22 ergibt sich neben seinen im exp. Teil angegebenen Spektren auch aus seinem reaktiven Verhalten. Palladium oder Platin katalysieren die spontane Ringöffnung von 22 zum Ausgangsmaterial 21. Die katalytische

Hydrierung liefert als einziges Produkt das Cyclopentan 23. Die thermische Umlagerung 22 $\longrightarrow$ 21 findet schon bei Raumtemperatur langsam statt und folgt einer Kinetik erster Ordnung. Die in der Gasphase bei 5 Temperaturen zwischen 34 und 68 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 17 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Werte genügt der Arrheniusgleichung:

$$k = 1.2 \times 10^{13} \exp[-((24.1 \pm 0.1) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

und führt zu den Aktivierungsparametern: $\Delta H^\ddagger$ (50°C) = 23.5 kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger$ (50 °C) = 3.1 cal K⁻¹ mol⁻¹.

Tab. 17: Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasen-thermolyse von 22

Temp. [°C]	33.53	38.80	46.75	55.22	68.21
$k \times 10^4 [\text{s}^{-1}]$	0.771	1.52	3.96	10.5	43.5

Gegenüber dem Grundkörper ($E_a = 26.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $A = 1.6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) ²⁰⁾ wird die Geschwindigkeit der Ringöffnung also durch die Methylgruppen geringfügig beschleunigt. Vorteilhaft wirken sich die Methylgruppen jedoch bei der Thermolyse in Lösung aus, da bei 25 °C keine Addition von 22 an das gebildete 5.5-Dimethylcyclopentadien (21) stattfindet.

Die Kinetik der Ringöffnung folgt auch hier (25 °C, Cyclohexan) streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($r = 0.999$) mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.275 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die Bestimmung der Hydrier- und Umlagerungswärme von 22 erfolgt analog zum Grundkörper. Da Dimere bei der konkurrierenden Thermolyse nicht gebildet werden, kann auf die indirekte Konzentrationsbestimmung mit Hilfe eines Standard verzichtet werden. Für die Auswertung der Messung genügt es, am Startpunkt der Reaktion gaschromatographisch das Verhältnis von 22:21 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 aufgeführt, ebenso die Hydrierwärmen der Referenzverbindungen 21 und 24. Die für 22 ermittelte Hydrierwärme von $97.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt gut mit der Summe aus der Umlagerungswärme von 22 und der Hydrierwärme von 21 überein ($42.8 + 53.8 = 96.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Aus der Differenz der Hydrierwärmen von 22 und 24 ergibt sich für die olefinische Doppelbindung in diesem System eine Hydrierwärme von $97.0 - 55.0 = 42.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert kommt dem für den Grundkörper bestimmten analogen Wert von $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr nahe und unterstützt den für die antiaromatische Destabilisierung abgeleiteten Wert.

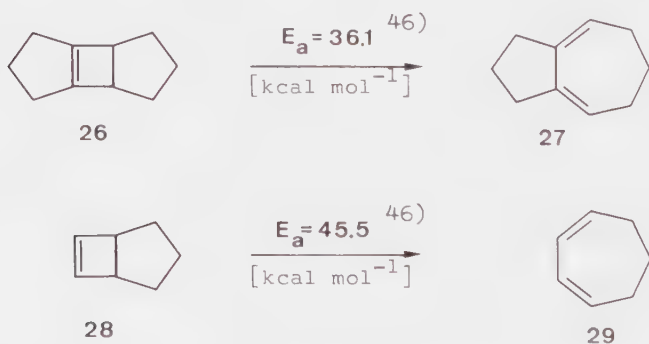
4. Gespannte Doppelbindungen

Gespannte Doppelbindungen sind durch anormale Reaktivität ausgezeichnet und haben deswegen seit langem das Interesse des präparativ sowie theoretisch arbeitenden Chemikers beansprucht. Da die Reaktivität jedoch nur die Differenz von Grund- und Übergangszustandsenergie widerspiegelt, ist es von Interesse, zu bestimmen, wie weit das Verhalten dieser Substanzen durch die Grundzustandsenergien vorbestimmt ist. Hierzu ist die Hydrierwärmebestimmung die Methode der Wahl.

Die Hydrierwärmen gespannter Doppelbindungen sind darüber hinaus für die Bewertung bzw. Entwicklung von Kraftfeldern von Bedeutung. Kraftfeldrechnungen finden in zunehmendem Maße Eingang in organisch-chemische Untersuchungen ⁴⁵⁾ und ihr Austesten und ihr Überprüfen wird daher immer notwendiger.

4.1 Nicht planare Doppelbindungen

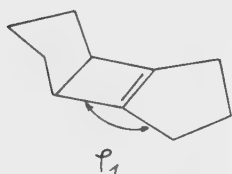
Untersuchungen von Hörstermann ⁴⁶⁾ haben gezeigt, daß die disrotative Ringöffnung des Tricyclo[5.2.0.0^{1,4}]deca-1(7)-ens (26) zum Bicyclo[5.3.0]deca-1,6-dien (27) eine überraschend niedrige Aktivierungsschwelle besitzt, obwohl es sich um einen im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln verbotenen Prozeß handelt. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion wurde zu 36.1 kcal mol⁻¹ bestimmt, das sind 9.4 kcal mol⁻¹ weniger, als für die analoge Reaktion des Bicyclo[3.2.0]hept-6-ens (28) beobachtet wurde.



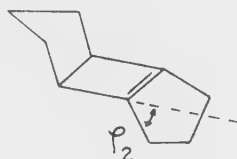
Dieser Befund wurde von Ermer auf Grund von Kraftfeldrechnungen als ein Grundzustandseffekt gedeutet ⁴⁷⁾.

Durch den ankondensierten Fünfring erfährt der Bindungswinkel τ_1 in 26 eine extreme Aufweitung, die in 28 nicht vorhanden ist. Ermer postulierte, daß ein Teil dieser zusätzlichen Ringspannung durch eine Faltung des Moleküls entlang der Doppelbindung aufgefangen wird

($\rho_2 > 0^\circ$), womit in 26 der seltene Fall einer nichtplanaren Doppelbindung verwirklicht sein soll. Bei der Ringöffnung von 26 wird diese zusätzliche Ringspannung frei und die Beobachtung einer gegenüber 28 verringerten Aktivierungsenergie wäre dann nicht überraschend.

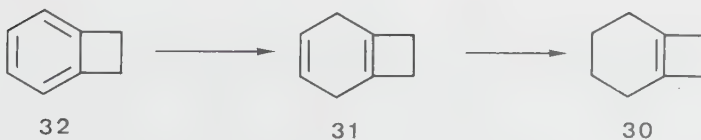


26



26

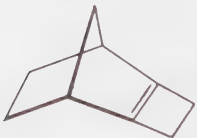
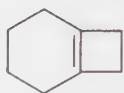
Zur Überprüfung dieser Vorstellung wurde die Hydrierwärme von 26, 33 und dem als Referenzsystem dienenden Bicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en (30) ermittelt. Die Darstellung von 26 erfolgte durch anodische Decarboxylierung der entsprechenden Dicarbonsäure nach der Vorschrift von Hörstermann ⁴⁶⁾, 33 durch Umlagerung des entsprechenden Cyclopropylcarbens nach Kirmse und Pook ⁴⁸⁾, 30 wurde durch selektive Hydrierung einer benzolischen Lösung von Bicyclo[4.2.0]octa-1(6),3-dien (31) mit



Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid gewonnen, das seinerseits durch Birch-Reduktion des Benzocyclobutens (22) leicht zugänglich ist⁴⁹⁾.

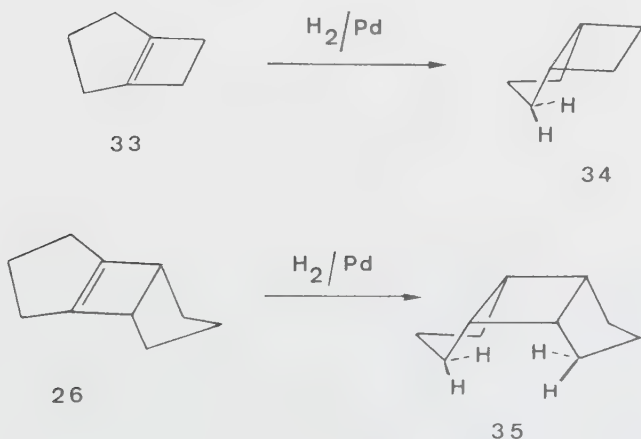
Die ermittelten Hydrierwärmen sind um Lösungsmittelerfekte korrigiert und in Tabelle 19 zusammen mit den von Ermer⁴⁷⁾ aus Kraftfeldrechnungen abgeleiteten Werten

Tab. 19: Hydrierwärmen der Olerine 26, 33, 36 - 30 in Cyclohexan bei 25 °C

Substrat	$-\Delta H$	$-\Delta H_{\text{ber.}}$ ⁴⁷⁾ [kcal mol ⁻¹]
 26	37.7 ± 0.1	35.2
 33	39.5 ± 0.1	43.8
 36	45.2 ± 0.2	
 30	28.7 ± 0.1	

aufgelistet. Die im Trend und in der Größenordnung gefundene Übereinstimmung ermutigt, Kraftfeldrechnungen auch auf extrem gespannte Systeme weiter zu testen und geben der Hypothese einer nicht planaren Doppelbindung eine gewisse Glaubwürdigkeit.

Auf den ersten Blick scheint es überraschend, daß die Hydrierwärme des Tricyclus 26 kleiner als die von 33 ist. Der Grund wird jedoch verständlich, wenn man die bei der Hydrierung resultierenden Produkte betrachtet. Der Wasserstoff greift jeweils von der sterisch weniger gehinderten Seite an, was zur Folge hat, daß bei der Hydrierung von 26 das thermodynamisch weniger begünstigte syn-Isomere 35 gebildet wird. Der Vergleich mit dem Reduktionsprodukt 34 des Grundkörpers zeigt, daß in 35 beachtliche nichtbindende Wechselwirkungen

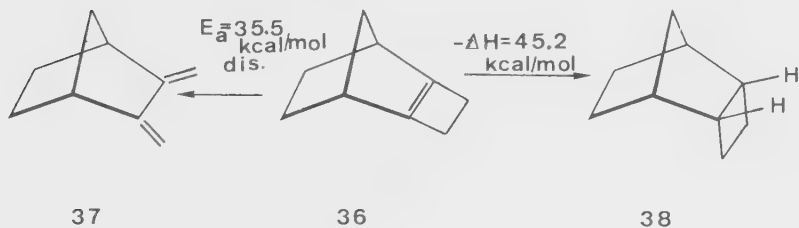


der syn-ständigen Methylenwasserstoffe vorhanden sind, die die Bildungsenthalpie dieses Produktes vergrößern und damit eine kleinere Hydrierwärme von $\underline{\underline{26}}$ gegenüber $\underline{\underline{33}}$ bedingen. Wie aus Tabelle 19 ersichtlich, wird dieser Zusammenhang von den Kraftfeldrechnungen richtig erfaßt.

Um die von Hörstermann beobachtete anormale Reaktivität von $\underline{\underline{26}}$ zu verstehen, ist die Hydrierwärme des Tricyclus ($\underline{\underline{26}}$) augenscheinlich kein geeignetes Kriterium. Die durch die Anellierung der Doppelbindung bedingte Spannung wird besser durch die Hydrierwärme $\underline{\underline{33}}$ beschrieben und es empfiehlt sich, diesen Wert für eine Analyse der gefundenen Reaktivität heranzuziehen. Durch Vergleich mit dem Referenzsystem $\underline{\underline{30}}$ ergibt sich für die "Extraringspannung" ein Wert von $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($39.5 - 28.7$). Dieser Betrag ist nahezu gleich der von Hörstermann beobachteten Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Ringöffnung von $\underline{\underline{26}}$ verglichen mit $\underline{\underline{28}}$ zu $9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 20).

Zur Absicherung dieses Befundes wurde das von Aue ⁵⁰⁾ beschriebene Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]non-2(5)-en ($\underline{\underline{36}}$) in die Untersuchung mit einbezogen. Diese Substanz besitzt wie $\underline{\underline{26}}$ und $\underline{\underline{33}}$ das Strukturelement einer zweifach verbrückten Doppelbindung. Durch den Einbau in ein Norbornensystem sollte diese Verbindung eine noch größere Zusatzringspannung besitzen und es war zu erwarten, daß eine disrotative Ringöffnung entsprechend weiter begün-

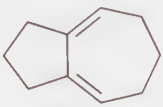
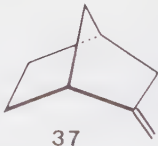
stigt sein sollte. Die Aktivierungsenergie für diese disrotative Ringöffnung hat Hörstermann⁴⁶⁾ aus der Selektivität der Dimethylderivate zu $35.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt. Gegenüber dem Referenzsystem $\underline{28} \rightarrow \underline{29}$ bedeutet das eine Reaktionserleichterung von 10 kcal mol^{-1} . In Analogie zu $\underline{26}$ sollte dieser Wert sich in der Extraringspannung des Systems $\underline{36}$ widerspiegeln. Verbindung $\underline{36}$ wurde durch photochemisch induzierte Cyclisierung von $\underline{37}$ gewonnen. Die Handhabung und Reinigung der Substanz ist von Hörstermann beschrieben worden⁴⁶⁾. Bei



der Hydrierung zu $\underline{38}$ werden $45.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ an Energie frei, womit eine "Extraringspannung" von 16.5 ($45.2 - 28.7$) kcal mol^{-1} angezeigt wird (s. Tab. 20). Auch in diesem System manifestiert sich die freiwerdende Ringspannung in der Aktivierungsschwelle der disrotativen Ringöffnung. Es ist bemerkenswert, daß die freiwerdende Zusatzringspannung in den beiden untersuchten Systemen ($\underline{26}$ sowie $\underline{36}$) größer als die beobachtete Absen-

kung der Aktivierungsenergie ist (26: $\Delta E_a = 9.4$ vs. $\Delta \Delta H = 10.8$ kcal mol⁻¹; 36: $\Delta E_a = 10.0$ vs. $\Delta \Delta H = 16.5$ kcal mol⁻¹). Im Hinblick auf die indirekte Methode der Bestimmung dieser Werte scheint es voreilig, eine Interpretation zu versuchen.

Tab. 20: Aktivierungsenergie der Umlagerung von 26, 28 und 36

Umlagerung		E_a	$ \Delta E_a $	$ \Delta \Delta H^a $
		[kcal mol ⁻¹]		
		36.1	9.4	10.8
		45.5	10.0	16.5
		[35.5]		

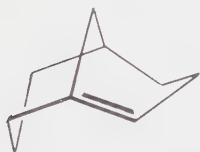
a) Differenzen der Hydrierwärmern von 30, 33 sowie 36, 33 (s. Tab. 19).

4.2 Brückenkopf-Olefine

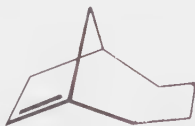
Die Brückenkopf-Olefine gehören zu den klassischen Vertretern gespannter Doppelbindungen. Ausgehend von Arbeiten über Campher hatte Bredt bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts auf die Schwierigkeit der Synthese solcher Substanzen aufmerksam gemacht. Auf Grund einer systematischen Literaturanalyse kam Fawcett ⁵¹⁾ 1950 zu dem Ergebnis, daß Brückenkopf-Olefine bicyclischen Systems nur dann existenzfähig sind, wenn die Summe der Brückenglieder $S = 9$ ist. Verbesserte Synthesemethoden haben diese Hypothese später widerlegt und als zuverlässiges Kriterium für die Beurteilung der Stabilität von Brückenkopf-Olefinen hat Wiseman ⁵²⁾ dann die Ringgröße des kleinsten im Bicyclus vorhandenen Ringes mit trans konfiguierter Doppelbindung vorgeschlagen. Er hat darauf hingewiesen, daß die Ringspannung in den Brückenkopf-Olefinen durch diesen Ring bestimmt wird und es ist daher nicht überraschend, daß die kleinsten bis heute isolierten Brückenkopf-Olefine alle einen trans-Cyclooctenring enthalten.

Wenngleich somit ein qualitatives Kriterium für die Abschätzung der Ringspannung in Brückenkopf-Olefinen zur Verfügung steht, fehlen zuverlässige Methoden für die quantitative Erfassung dieser Größe. Im Hinblick auf die zu fordernde Genauigkeit entfallen quantenmechanische Rechnungen. Aussichtsreicher erscheint es mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen, die gesuchte Information zu er-

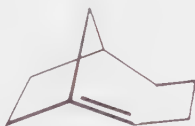
halten. Um die Zuverlässigkeit solcher Rechnungen zu testen, wurden die Hydrierwärmen der Olefine 39, 40 und 41 ermittelt.



39



40

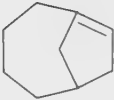
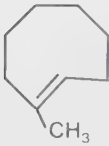
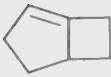


41

Diese Substanzen sind durch eine Wittig-Reaktion zugänglich und wurden zur Verfügung gestellt^{*)}. Da die Olefine nur in Lösung beständig sind, ergibt sich für die Hydrierwärmemessung die Notwendigkeit, die genaue Konzentration der Reaktionslösung über den Wasserstoffverbrauch zu ermitteln. Eine weitere Einschränkung erfährt die Genauigkeit der Messung durch die in der Reaktionslösung vorhandenen, aus der Synthese stammenden Benzolspuren, deren Beitrag zur Hydrierwärme jedoch auf Grund der sehr viel langsameren Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung abgeschätzt werden kann. Zu Vergleichszwecken wurde in die Untersuchung das trans-Cycloocten (42) sowie das trans-1-Methylcycloocten (43) mit aufgenommen. Das trans-Cycloocten wurde nach der Methode von Cope durch Hoffmann Eliminierung aus dem Trimethylcyclooctylammonium Hydroxid⁵³⁾ dargestellt; 43 wurde ebenfalls zur Verfügung gestellt^{*)}.

*) Herrn Dr. Becker, Basel, danken wir für die Überlassung der Substanzen

Tab. 21: Hydrierwärmen der Brückenkopf-Olefine 39, 40,
41 und 44 sowie der trans-Cyclooctene 42 und 43

Substrat	Hydrierwärmen		k Addition ^{b)} von	
	$-\Delta H^a)$	$-\Delta H_{\text{ber.}}$	PhN_3	CH_3COOH
	[kcal mol ⁻¹]		$k \times 10^2$	$k \times 10^6$
			[1 mol ⁻¹ s ⁻¹]	
 39	37.9 ^{g)} ± 0.3	39.1 ^{c)}	17	2300
 40	36.3 ± 0.3	35.2 ^{c)}	23	33
 41	42.0 ± 0.3	40.2 ^{c)}	48	8.4
 42	34.2 ± 0.1 34.4 ^{d)} 32.4 ^{e)}			
 43	33.7 ± 0.1		653	84
 44	38.4 ± 0.1	37.0 ^{f)}		

Legende zu Tab. 21:

- a) Hydrierwärmen gemessen in Cyclohexan bei 25 °C
Hydrierwärmen korrigiert um Lösungsmittelleffekte
- b) Geschwindigkeitskonstanten von Additionsreaktionen ⁵⁹⁾
- c) Hydrierwärmen aus Kraftfeldrechnungen,
Prof. Dr. Schleyer, Marburg, persönliche Mitteilung
- d) Hydrierwärme von D.W. Rogers ⁵⁶⁾
- e) Hydrierwärme, korrigiert um Lösungsmittelleffekte
von R.B. Turner ⁵⁵⁾
- f) Hydrierwärme aus Kraftfeldrechnung (Näherungswert) ⁵⁷⁾
- g) vergleiche auch R.B. Turner ⁶⁵⁾

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Die Hydrierwärme des trans-Cyclooctens (42) ist bereits früher von Turner ⁵⁵⁾ sowie kürzlich von Rogers ⁵⁶⁾ ermittelt worden. Deren Ergebnisse wurden nach Korrektur der Lösungsmittelleffekte mit in Tabelle 21 aufgenommen. Der Vergleich der Werte bestätigt erneut, daß die von Turner ermittelten Hydrierwärmen tendentiell zu klein sind (bezüglich trans-Cycloocten s. auch Kap. 4.4).

In der Tabelle 21 wurden den experimentell bestimmten Hydrierwärmen die mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen ermittelten Hydrierwärmen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Der aus den Hydrierwärmemessungen resultierende Energieunterschied zwischen 40 und 41 von $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt sehr befriedigend mit dem von Ermer ⁵⁷⁾ sowie von Burkert ⁵⁸⁾ berechneten Differenzen von 6.2 bzw. 5.2 kcal mol^{-1} überein.

Wenngleich die Rechnungen den Trend im allgemeinen richtig wiedergeben, wird aber auch deutlich, daß die derzeitigen Kraftfelder experimentelle Messungen noch nicht zu ersetzen vermögen.

Es ist instruktiv, die ermittelten Hydrierwärmen mit den von Becker ⁵⁹⁾ ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von Phenylazid und von Essigsäure an diese Olefine zu vergleichen. Die Meßwerte sind ebenfalls in Tabelle 21 mit aufgeführt. Während die Reaktion der Phenylazid-Addition der Hydrierwärmen parallel läuft, beobachtet man für die Essigsäureaddition Abweichungen. Diese Differenz könnte durch die unterschiedliche Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate bedingt sein. Für die 1,3-dipolare Cycloaddition des PhN_3 sollte der Übergangszustand früh liegen und damit Edukt bestimmt sein; für die elektrophile Addition dagegen wird ein "später" Übergangszustand postuliert und sollte damit produktähnlich werden.

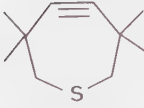
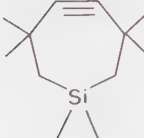
Wenngleich Bicyclen mit einer "Nullbrücke" bei der klassischen Diskussion von Bredt-Olefinen keine Berücksichtigung fanden ⁵¹⁾, gehören diese Substanzen vom Problemkreis her zu der hier behandelten Gruppe von Olefinen. Es wurde daher das aus anderen Arbeiten ⁶⁰⁾ zur Verfügung stehende Bicyclo[3.2.0]hept-1-en (44) in die Untersuchung eingeschlossen. Die ermittelte Hydrierwärme (s. Tab. 21) wurde auch hier dem von Ermer ⁴⁷⁾ durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Wert gegenübergestellt.

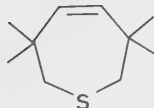
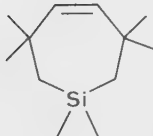
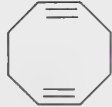
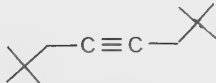
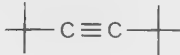
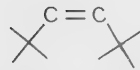
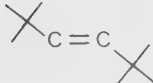
4.3 Gespannte Dreifachbindungen

In den Cycloalkinen steht eine Gruppe von Substanzen zur Verfügung, in denen die Ringspannung in systematischer Weise durch die Ringgröße variiert werden kann. Wie Modelle erkennen lassen, ist nur in Ringen mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen der lineare Einbau einer Dreifachbindung möglich, und man sollte erwarten, daß mit dem Übergang zu kleineren Ringen eine zunehmend größer werdende Ringspannung auftritt. Diese Vorstellung findet eine qualitative Bestätigung in der Zugänglichkeit dieser Cycloalkine. Während Cyclononin konventionell dargestellt werden kann ⁶¹⁾, erwies sich das Cyclooctin bereits als eine sehr reaktive Substanz; das Cycloheptin und die niederen Homologen erweisen sich bei Raumtemperatur als nicht mehr beständig. Cycloheptin besitzt bei -76°C eine Halbwertszeit von ca. 1 Stunde und Cyclohexin hatte bei -110°C eine Lebensdauer von nur wenigen Sekunden ⁶²⁾.

Für eine quantitative Beschreibung der bei den Cycloalkinen auftretenden Ringspannung bieten sich wieder Kraftfeldrechnungen an. Solche Rechnungen können aber nur dann eine Glaubwürdigkeit gewinnen, wenn ihre Aussagen durch eine hinreichend große Zahl experimentell ermittelter Werte überprüft worden ist. Unter diesem Aspekt wurden die Hydrierwärmen der in Tabelle 22 aufgelisteten Alkine bestimmt.

Tab. 22: Hydrierwärmern gespannter Dreifachbindungen
in Cyclohexan bei 25 °C

Substrat		$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	$-\Delta H_{\text{ber.}}$
	45	69.6 ± 0.1 69.5 (64) d)	72.3 (63)
	46	72.7 ± 0.1	
	47	73.7 ± 0.1	
	48	84.5 ± 0.3 a) b)	
	49	76.1 ± 0.3 a) b)	
	50	32.9 ± 0.1	

Substrat		$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	$-\Delta H_{\text{ber.}}$
	51	24.6 ± 0.1	
	52	35.6 ± 0.5 a)b)	
	53	31.5 ± 0.1 b)	
	54	152.9 ± 0.4 c)	
	55	62.9 ± 0.1	
	56	66.7 ± 0.1	
	57	37.7 ± 0.1 36.2 b) 65)	39.8 73)
	58	28.1 ± 0.1 26.9 b) 65)	29.5 73)

Legende zu Tabelle 22:

- a) Hydrierwärme auf Grund des Wasserstoffverbrauchs berechnet, Probe gemäß GC nicht einheitlich.
- b) nicht um Lösungsmittleffekte korrigiert.
- c) Korrektur für Lösungsmittleffekte zu $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ geschätzt.
- d) Korrektur für Lösungsmittleffekte zu 0.5 kcal mol geschätzt.

Die Darstellung der Substanzen 56, 57 und 58 erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften ⁶³⁾. Die Substanzen 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 und 55 ^{*)} sowie 54 ^{**) 2} wurden zur Verfügung gestellt. Während die Cycloalkine vor der Hydrierung unter Argon unkondensiert wurden und regulär eingewogen werden konnten, wurde das sublimierte Cyclooctadiin (54) in einer Glove-Box streng unter Argon eingewogen, da es äußerst luftempfindlich ist.

Die Hydrierwärme des Cyclooctins (45) ist bereits von Turner ⁶⁴⁾ in Eisessig bestimmt worden. Nach Korrektur der Lösungsmittelleffekte stimmt dieser Wert gut mit dem gemessenen Wert überein (s. Tab. 22).

Bezüglich der Hydrierwärme des für Vergleichszwecke herangezogenen cis-Cyclooctens sei auf die Diskussion in Kap. 2.8 verwiesen.

In der Literatur ⁶⁵⁾ finden sich auch Vergleichswerte für die Hydrierwärme des cis- und trans-1,2-Di-tert-butyl-ethylens (57) bzw. (58). Die von Turner in Eisessig ermittelten Werte stimmen nach Korrektur um die Lösungsmittelleffekte sehr befriedigend mit den durchgeführten Messungen überein.

Soweit bekannt, werden den experimentell bestimmten

*) Herrn Prof. Dr. Krebs, Hamburg, danken wir für die Überlassung der Substanzen

**) Frau Dr. Kloster-Jensen, Oslo und Herrn Dr. Wirz, Basel, danken wir für die Überlassung der Substanz

Hydrierwärmen die aus Kraftfeldrechnungen stammenden Werte gegenübergestellt.

Will man aus den Hydrierwärmen die durch die Deformation der Dreifachbindung bedingte Spannung ableiten, dann muß man die jeweils bestimmten Hydrierwärmen mit der eines nichtgespannten Standards vergleichen. Das Di-neopentyl-acetylen (55) bietet sich für diesen Zweck an. Für das Cyclooctin (45) resultiert dann eine Ringspannung von $6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, die gut mit dem von der Literatur diskutierten Wert übereinstimmt ⁶⁶⁾. Man unterstellt allerdings bei dieser Berechnung, daß die nichtbindenden Wechselwirkungen im Cycloalkin und dem hydrierten Produkt gleich bleiben, eine Annahme, die nur in erster Näherung zutreffen dürfte.

Bei den tetramethylsubstituierten Derivaten 46 und 47 steigt die Hydrierwärme um 3.1 bzw. $4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ an. Wie der Vergleich mit den entsprechend substituierten Cycloalkenen zeigt, dürften diese Enthalpieerhöhungen durch die bei der Hydrierung sich verringernden, nichtbindenden Wechselwirkungen der Methylsubstituenten bedingt sein. Der Unterschied in der Hydrierwärme von 50 und 51 wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in 50 das Strukturelement des cis-tert.-Butylethylens vorliegt. Die gleiche Situation besteht auch bei 52 und 53. Die durch die Deformation der Dreifachbindung bedingte Ringspannung wird durch die Substituenten augenschein-

lich nicht beeinflusst.

Diese Beobachtung ließ es sinnvoll erscheinen, auch die Ringspannung der Siebenring-Acetylene (48) bzw. (49) anzugehen. Hier ist die Einführung der Methylsubstituenten unerlässlich, um den Molekülen eine hinreichende Stabilität zu geben.

Für die Abschätzung der Ringspannung in diesen Systemen bietet es sich an, jeweils die Enthalpiedifferenz der Hydrierwärmen von Cycloalkin und Cycloalken zu verwenden und diese mit dem entsprechenden Wert beim Achtring zu vergleichen. Für das Thiacycloheptin beträgt diese Differenz 48.9 (84.5 - 35.6) kcal mol⁻¹; für das Silacycloheptin 44.6 (76.1 - 31.5) kcal mol⁻¹. Gegenüber dem 8-Ring-Acetylen mit 40.8 (73.7 - 32.9) kcal mol⁻¹ resultiert für die Siliziumverbindung eine Erhöhung der Ringspannung um 3.8 kcal mol⁻¹, für die Schwefelverbindung eine Erhöhung um 8.1 kcal mol⁻¹.

In qualitativer Übereinstimmung mit diesem Befund steht, daß Krebs ⁶⁷⁾ das Silacycloheptin (49) auch ohne stabilisierende Methylgruppen in Lösung (Halbwertszeit in CH₂Cl₂ bei +4 °C (108 h) darstellen konnte, nicht dagegen die analoge Schwefelverbindung. Die unterschiedliche Bindungslänge der C-Si- (1.88 - 1.92 Å) gegenüber der C-S-Bindung (1.81 Å) dürfte für die unterschiedliche Ringspannung verantwortlich sein.

Allinger ⁶⁸⁾ hat ausgehend von der Röntgenstrukturanalyse des Cyclooctins ⁶⁹⁾ sowie des Cycloheptin-Pt(Ph₃)₃-Komplexes ⁷⁰⁾ mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen die jeweiligen Hydrierwärmen zu 72.3 bzw. 87.5 kcal mol⁻¹ berechnet. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert beim 8-Ring ist befriedigend. Im Hinblick auf die großen Unterschiede von Thia- und Silacycloheptin scheint es nicht gerechtfertigt, diese Werte für einen Vergleich mit den berechneten Werten heranzuziehen.

Für das 1.5-Cyclooctadiin (54) ergibt sich unter Verwendung des Di-neopentylacetylen (55) als Standard eine Ringspannung von 27.1 (152.9 - 125.8) kcal mol⁻¹. Trotz der sehr hohen Reaktivität des Moleküls ⁷¹⁾ bleibt die Ringspannung noch hinter der eines Vierrings zurück. Dieses Beispiel demonstriert erneut, daß die Reaktivität nur ein sehr unzulängliches Maß für die Abschätzung der Ringspannung ist.

Um den Einfluß α -ständiger Methylgruppen auf die Hydrierwärmen der Dreifachbindung zu erfassen, wurde auch das Di-tertiärbutylacetylen (56) in die Untersuchung mit aufgenommen (s. Tab. 22). Die Hydrierwärme liegt um 3.8 kcal mol⁻¹ über der des als Standard dienenden Neopentylderivats (55). Diese Differenz ist überraschend, da Modelle keine Behinderung der tert.-Butylgruppen über die Dreifachbindung hinweg erkennen lassen.

Die Hydrierwärmen von cis- und trans-Di-tertiärbutylethylen sind für die Kalibrierung von Kraftfeldrechnungen von Bedeutung. Ermer und Lifson ⁷²⁾ errechneten für diese Isomeren eine Enthalpiedifferenz von 11.6 kcal mol⁻¹, Allinger ⁷³⁾ eine von 10.4 kcal mol⁻¹. Beide Werte stimmen nicht sehr befriedigend mit dem von Turner experimentell bestimmten Wert von 9.3 kcal mol⁻¹ überein. Die Autoren interpretieren diese Diskrepanz als Ausdruck des unterschiedlichen Lösungsmittleinflusses auf die cis- bzw. trans-Verbindung.

Die nunmehr vorliegenden Messungen demonstrieren, daß diese Erklärung nicht haltbar ist und lassen Korrekturen an dem verwendeten Kraftfeld als geboten erscheinen.

4.4 Mittlere Ringe mit deformierten Doppelbindungen

In den mittleren Ringen steht eine Substanzklasse zur Verfügung, in denen die Spannung abgestuft durch die Ringgröße variiert werden kann, und die entsprechenden Olefine sind daher ideale Substrate für die Analyse gespannter Doppelbindungen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Hydrierwärmen einer Reihe von 8-Ring-Olefinen bestimmt und die Ergebnisse, soweit bekannt, mit den aus Kraftfeldrechnungen sich ergebenden Werten verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Das trans-Cycloocten (42) wurde nach der Vorschrift von Cope ⁵³⁾ durch Hoffmann-Eliminierung aus dem entsprechenden Ammoniumsalz hergestellt und gaschromatographisch von dem cis-Isomeren befreit. Die Diene 60 und 62, sowie die ungesättigten Ketone 63 und 64 wurden zur Verfügung gestellt ^{*)}. Das trans,trans-1,5-Dien 65 wurde durch Bestrahlung des entsprechenden cis,cis-Isomeren in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid dargestellt ⁷⁴⁾. Die Isolierung gelang gaschromatographisch, wenn Glassäulen (TCEP 10 %) verwendet werden. Die Verbindung ist nur in Lösung unzersetzt haltbar. Deswegen wurde das Dien bei der präparativen GC-Trennung direkt in einer n-Hexan-Lösung aufgefangen. Die Auffanggefäße sowie der Meßkolben wur-

*) Herrn Dr. Leitch, MPI für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie danken wir für die Überlassung der Substanzen

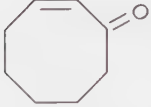
den sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und getrocknet. Sämtliche Arbeiten wurden streng unter Argon ausgeführt. Die Gehaltsbestimmung für die Hydrierwärmemessung erfolgte indirekt durch Einwiegen von Cycloheptan als Standard in die Reaktionslösung und gaschromatographische Analyse nach der Hydrierung. Diese Analyse bedingte daß das Standardlösungsmittel Cyclohexan gegen n-Hexan ausgetauscht wurde. Durch Blindversuche mit eingewogenem cis,cis-Cyclooctadien (61) wurde unter Hydrierbedingungen überprüft, daß die Methode der indirekten Gehaltsbestimmung zuverlässig ist, wenn bei der gaschromatographischen Auswertung die Faktoren für Standard und Substrat berücksichtigt werden.

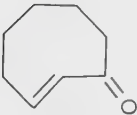
Zur Kontrolle wurde die Gehaltsbestimmung über den bei der Hydrierung aufgenommenen Wasserstoff berechnet.

Alle Kohlenwasserstoffe (59 - 62, 65, 42) wurden vor der Einwaage bei Raumtemperatur umkondensiert, um sie von Polymeren bzw. Phasenmaterial der GC-Trennung zu befreien.

Die Ketone 63 und 64 wurden direkt eingesetzt, und es wurde überprüft, daß in Cyclohexan als alleiniges Reaktionsprodukt Cyclooctanon gebildet wurde.

Tab. 23: Hydrierwärmen von 8-Ring Olefinen in Cyclohexan bei 25 °C

Substrat	$-\Delta H$	$-\Delta H_{\text{ber.}}$
	[kcal mol ⁻¹]	
 59	49.9 ± 0.1 49.8 ^{75) a)}	50.49 ⁷⁶⁾
 60	64.9 ± 0.1	
 61	55.1 ± 0.1 54.5 ^{75) a)}	54.46 ⁷⁶⁾
 62	67.6 ± 0.1	
 63	29.1 ± 0.1 ^{b)}	

Substrat	$-\Delta H$	$-\Delta H_{\text{ber.}}$
		[kcal mol ⁻¹]
 64	37.8 ± 0.2 ^{b)}	
 65	76.8 ± 1.0 ^{c)}	72.1 ⁷³⁾
 43	34.2 ± 0.1 ^{d)}	32.7 ⁷³⁾ 35.0 ⁷²⁾ 33.1 ⁷⁷⁾
	24.5 ± 0.2	23.7 ⁷³⁾ 23.7 ⁷²⁾

a) korrigiert um Lösungsmittelleffekte

b) nicht korrigiert um Lösungsmittelleffekte

c) Der Fehler berücksichtigt die Differenz, die bei Auswertung über H₂-Verbrauch und Analyse über gebildetes Cyclooctan auftrat.

d) siehe Tabelle 21

Die Hydrierwärmen von 59, 61 und 42 wurden von Turner ⁷⁵⁾ in Eisessig bestimmt und die um den Lösungsmittelleffekt bereinigten Werte (s. Kap. 2.5) wurden in die Tabelle 23 aufgenommen. Die Übereinstimmung ist nicht überall befriedigend. Bezüglich des cis-Cyclooctens sei auf die Diskussion in Kapitel 2.8 verwiesen. Beim trans-Cycloocten (42) muß angenommen werden, daß durch Addition von Essigsäure eine Verfälschung bedingt wurde. Diese Annahme wird gestützt durch den unlängst von Rogers ⁵⁶⁾ publizierten Hydrierwärmewert (s. Tab. 23), der gut mit dem in dieser Arbeit gemessenen übereinstimmt.

Für einige Olefine sind auch auf Grund von Kraftfeldrechnungen abgeleitete Hydrierwärmen bekannt (s. Tab. 23), die beim cis- und trans-Cycloocten sehr befriedigend mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Für das trans, trans-Dien (65) dagegen ergibt sich eine überraschende Diskrepanz. Überraschend ist die Übereinstimmung der von Allinger ⁷³⁾ berechneten Werte mit den von Turner ermittelten Hydrierwärmen, die nach der vorliegenden Arbeit tendentielle Abweichungen aufweisen.

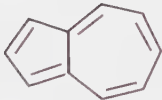
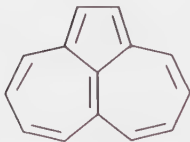
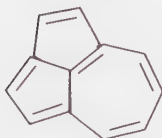
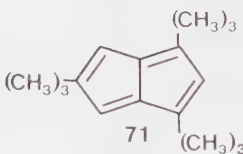
4.5 Nichtbenzoide Aromaten

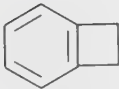
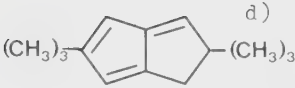
Durch den Vergleich der Hydrierwärme des Benzols mit der des Cyclohexens hat Kistiakowsky ⁷⁸⁾ erstmals die Resonanzenergie des Benzols experimentell bestimmt. Unbeschadet der Kritik, die diese Berechnungsmethode später gefunden hat ⁷⁹⁾, haben die aus Hydrierwärmen abgeleiteten thermochemischen Daten ihre Gültigkeit behalten und machen deutlich, daß die Bestimmung der Hydrierwärme die Methode der Wahl für die Beurteilung von Konjugationseffekten in cyclischen Polyenen ist. Wenn trotzdem nur relativ wenige Hydrierwärmen für diese Klasse von Verbindungen vorliegen, dürften hierfür experimentelle Schwierigkeiten verantwortlich sein. Bei den Aromaten steht die geringe Reaktionsgeschwindigkeit im Wege und bei den nichtaromatischen Systemen die gegen Eisessig nicht immer vorhandene Stabilität.

Die Beobachtung, daß Hydrierwärmen auch in inerten Lösungsmitteln bestimmt werden können, gab den Anlaß, diese Größe in cyclisch konjugierten Systemen zu bestimmen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind in Tabelle 24 aufgelistet. Die Substanzen 68 - 72 ^{*)} sowie das Octalen ^{**)} wurden zur Verfügung gestellt. Das Benzocyclobuten (67) wurde nach Oliver und Ongley ⁸⁰⁾ dargestellt. Im Gegensatz zu allen sonst in dieser Arbeit

Herrn Prof. Dr. Hafner ^{*)}, Darmstadt, sowie Herrn Prof. Dr. Vogel ^{**)}, Köln, danken wir für die Überlassung der Substanzen.

Tab. 24: Hydrierwärmern und Resonanzenergien nichtbenzoider Aromaten sowie Vergleichssubstanzen

Substrat	$-\Delta H$	$-\frac{\Delta H}{n}$ a) RE b) RE c)		
		[kcal mol ⁻¹]		
 66	50.5 e)	16.8		23.3
 68	107.0 $\pm$ 0.5 99.0 81)	21.7	14.3	9.1
 69	132.1 $\pm$ 0.5	22.3	15.9	
 70	140.0 $\pm$ 0.5	23.7	5.2	
 71	98.6 $\pm$ 0.2	25.4	-3.3	-2.9
 73	151.2 $\pm$ 0.4	25.2	-4.4	

Substrat	$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]
 67	54.0 ± 0.2 f) 50.8 29)g) 53.5 84)
 72	74.0 e)

- a) n gleich Zahl der Doppelbindungen
- b) RE Resonanzenergie bezogen auf Benzol
- c) normalisierte Resonanzenergie
- d) Lösungsmittel: Ethanol
- e) Einfachmessung
- f) korrigiert um geschätzten Lösungsmittelleffekt von -0.9 kcal mol⁻¹
- g) korrigiert um geschätzten Lösungsmittelleffekt von + 0.5 kcal mol⁻¹

angegebenen Hydrierwärmen wurden die in Tabelle 24 aufgeführten Werte nicht um Lösungsmittelleffekte korrigiert. Wie Tab. 9 erkennen läßt, nehmen die Lösungsenthalpien von Polyenen mit steigender Zahl von Doppelbindungen auch in Cyclohexan schnell zu und eine Abschätzung der Lösungsenthalpien hoch ungesättigter Systeme wird damit problematisch. Da auf der anderen Seite experimentelle Werte bisher nicht bekannt sind, wurden die unkorrigierten Werte in Tab. 24 aufgenommen.

Beim Aceheptalen (69) und dem Octalen (72) erfolgte die Aufnahme von 6 mol Wasserstoff spontan, während die Hydrierung der letzten Doppelbindung zu langsam erfolgte, um messend verfolgt zu werden. Die angegebene Hydrierwärme bezieht sich jeweils nur auf 6 Doppelbindungen.

Die Hydrierwärme des Azulens (68) ist von Turner ⁸¹⁾ bereits in Eisessig bestimmt worden (s. Tab. 24). Die Differenz von 8 kcal mol^{-1} ist wesentlich größer als Lösungsmittelleffekte erwarten lassen. Der Grund für diese Diskrepanz ist nicht ersichtlich, ist im Trend aber identisch mit den meisten von Turner bestimmten Werten. Im Hinblick auf die fehlenden Lösungsenthalpien kann eine Interpretation nur einen vorläufigen Charakter haben.

Die Berechnung der Resonanzenergie beruht auf dem Vergleich einer experimentell bestimmten Bildungsenthalpie eines konjugierten Polyens mit einem hypothetischen Mo-

lekül gleicher Struktur, in dem keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Doppelbindungen vorliegen. Je nach der Bildungsenthalpie, die man dem Modell zubilligt, fällt die resultierende Resonanzenergie unterschiedlich aus. Für das Benzol wurden Werte zwischen 41 und 20 kcal mol⁻¹ diskutiert ⁸²⁾. Um diese Schwierigkeit des Bezugssystems zu umgehen, wurde in Tab. 24 jeweils die pro Doppelbindung resultierende Hydrierwärme berechnet. Vergleicht man diese Werte mit der entsprechenden Hydrierwärme des Benzols, dann ergibt sich für die betrachteten Systeme jeweils eine Resonanzenergiedifferenz gegenüber dem Benzol, die unabhängig von dem Modell ist und ebenfalls in Tab. 24 aufgeführt wurde. Um einen solchen Vergleich durchzuführen, ist es notwendig, bei den ermittelten Hydrierwärmen Korrekturen für den unterschiedlichen Substitutionsgrad vorzunehmen. Hierbei wurde für jede 4-fach substituierte Doppelbindung 1 kcal mol⁻¹ ($\Delta\Delta H$  und ) und für jede 3-fach substituierte Doppelbindung 0.7 kcal mol⁻¹ ($\Delta\Delta H$  und ) addiert. Im Hinblick auf die nicht berücksichtigten Lösungsmittelleffekte wurde das als Vergleich benutzte Benzol ebenfalls in Cyclohexan hydriert und der resultierende unkorrigierte Hydrierwert für die Analyse herangezogen. Setzt man für die Resonanzenergie des Benzols die heute favorisierte Resonanzenergie von 23.3 kcal mol⁻¹ ein ⁸²⁾, dann ergeben sich die in Tabelle 24 angegebenen Resonanzenergien R.E., denen soweit möglich quantenmechanisch berechnete Werte

gegenüber gestellt werden.

Der Vergleich der Hydrierwärmen von 71 und 72 läßt erkennen, daß keine nennenswerte Stabilisierung durch die cyclische Konjugation in 71 erreicht wird, eine Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen.

Auch im Octalen (73) steht das Fehlen jedweder Resonanzenergie im Einklang mit den chemischen Befunden ⁸³⁾.

Die Hydrierwärmebestimmung des Benzocyclobutens (67) erfolgte als "Test" für die Messung aromatischer Systeme. Die Bildungsenthalpie dieses Moleküls war unlängst durch Verbrennungskalorimetrie ⁸⁴⁾ mit hoher Genauigkeit bestimmt worden.

5. Zusammenfassung

Es wird ein isotherm arbeitendes Titrationskalorimeter beschrieben, das es gestattet, Hydrierwärmen mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu bestimmen.

Die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en wird bestimmt und durch Vergleich mit der Hydrierwärme der Doppelbindung von Bicyclo[2.2.0]-hex-2-en eine antiaromatische Destabilisierung des bicyclischen Pentens von 10 kcal mol^{-1} abgeleitet.

Die Hydrierwärmen einer Reihe gespannter Doppel- und Dreifachbindungen werden bestimmt und die Ergebnisse soweit wie möglich mit Kraftfeldrechnungen verglichen.

Mit Hilfe der Hydrierwärmen wird für einige nichtbenzoide Aromaten die Delokalisationsenergie bestimmt. Die hier vorliegenden Ergebnisse haben wegen fehlender Lösungswärmen einen vorläufigen Charakter.

6. Experimenteller Teil

Herrn Dozent Dr. F. G. Klärner danke ich für die Kooperation und zahlreiche Anregungen der in Kapitel 3 aufgeführten Untersuchungen.

Herrn Dr. O. Ermer danke ich für die Überlassung nicht-veröffentlichter berechneter Hydrierwärmen aus Kraftfeldrechnungen und zahlreichen Diskussionen.

Herrn Ing.grad. R. Breuckmann sowie Herrn Wnendt danke ich für ihre Hilfe bei den gaschromatographischen Arbeiten.

Für die Hilfe bei präparativen Arbeiten danke ich Herrn Dr. B. Hilterhaus, Herrn Ing.grad. K. Körner, Herrn A. Drobný und Herrn M. Wette.

Die Hilfe der Werkstätten war für das Gelingen der Arbeiten unerlässlich. Insbesondere möchte ich hier der Unterstützung durch den Technischen Betriebsleiter Herrn Ing. grad. H. A. Vatteroth gedenken, der mit Ideen und Konstruktionszeichnungen beim Bau des Kalorimeters unermüdlich mitgewirkt hat.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Dr. M. Biermann, Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. B. Hilterhaus, Herrn Dr. P. Hörstermann, Herrn Dipl.-Chem. M. Bartmann, Herrn Dipl.-Chem. W. Hoffmann, Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Klewer, Herrn Dipl.-Chem. Meier, Herrn Dipl.-Chem. Chr. Thiel und Herrn Dipl.-Chem. D. Wittich.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

Der zur Hydrierung verwendete Wasserstoff (Messer-Griesheim) hatte eine spezifizierte Reinheit von 99.99 %.

Als Katalysatoren wurden verwendet: Pd/C 10 % (Merck), Pd/C 5 % (Ruhr-Chemie, Pt/C 10 % (Merck), Pt-Rohr (Degussa).

Die verwendeten Lösungsmittel, Cyclohexan (Merck, Uvasol), Methanol (Baker, abs.), Eisessig (Baker, p.a.) wurden durch katalytische Hydrierung von Olefinen befreit.

Die für die Hydrierwärmebestimmung eingesetzten Olefine wurden jeweils gaschromatographisch gereinigt und durch Umkondensieren das evtl. vorhandene Phasenmaterial abgetrennt. Nach gaschromatographischer Analyse waren alle Substanzen >99.9 % einheitlich.

6.1 Beschreibung der Versuche

^1H -NMR-Spektren 60 MHz, Modell NV 14 (Varian), 90 MHz, HFX-90 (Bruker), chem. Verschiebungen mit TMS als inneren Standard, $\delta = 0$ ppm.

^{13}C -NMR, WH-90 FT (Bruker), 22.63 MHz, mit TMS als inneren Standard, $\delta = 0$ ppm.

IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer).

Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV. MAT 731 (Varian).

UV-Spektrum Cary 17 (Varian).

GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer).

Säule A: 2m $1/8''$ 5 % UCON LB 550 X, Trägermaterial: Chromosorp P Strömung 30 ml/min;

Säule B: 16 m Dünnschicht-Glaskapillarsäule $\varnothing = 0.4$ mm, belegt mit Carbowax 20 m, Strömung: 3 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100;

Säule C: 40 m Glaskapillarsäule $\varnothing = 0.4$ mm, belegt mit Squalan, Strömung: 2 ml/min, Teilungsverhältnis: 1:100;

Säule D: 45 m Glaskapillarsäule $\varnothing = 0.28$ mm, belegt mit OV 275, Strömung: 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100;

Säule E: 5 m $1/8''$ 2 % Silicon DC 200, Trägermaterial: Chromosorp P, Strömung: 30 ml/min;

Säule F: 100 m Glaskapillarsäule, $\varnothing = 0.4$ mm, belegt mit Marlophen 814, Strömung: 1 ml/min, Teilungsverhältnis: 1:100.

GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian),
Säule G: 4 m, 1/4", 20 % Carbowax 20 m;
Säule H: 4 m, 1/4", 5 % Siliconöl DC 200;
Säule I: 5 m, 1/4", 5 % UCON LB 550X. Trägermaterial:
Chromosorp P, Strömung: 100 ml/min, Trägergas: He.

Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (1):

Eine Lösung von 5 g (0.076 mol) 1,3-Cyclopentadien (3) in 200 ml wasserfreiem n-Heptan (oder THF) wird 48 h bei -40 °C in einer Quarzapparatur mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (NK 25/7, Fa. Hanau) belichtet. Das Photolysat enthält laut GC (Säule A, 25 °C) 1 (Retentionszeit min : 2.6) und 3 (3,2) im Verhältnis 35 : 65.

1 und 3 werden mit ca. 40 ml n-Heptan (oder THF) i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur in eine mit Trockeneis-Aceton gekühlte Vorlage destilliert. 3 wird, wie in Lit.-Zit. ⁴²⁾ beschrieben, als Cyclopentadienyl-Anion abgetrennt. Nach einer weiteren Vakuumdestillation erhält man ca. 20 ml Lösung, die ca. 0,8 g 1 und 3 im Verhältnis 98.5 : 1.5 enthält.

Die Konzentration von 1 und 3 der Maßlösung (Hydrier-, Isomerisierungswärme und Kinetik) wird gaschromatographisch mit n-Pentan als Standard ermittelt. In einem 5 ml-Meßkölbchen wird zu ca. 3 ml der n-Heptan- oder THF-Lösung von 1 (und 3) eine vergleichbare Menge von n-Pentan (G_{st}) genau zugewogen. Das Kölbchen wird auf 5 ml mit dem verwendeten Lösungsmittel aufgefüllt. Mit

Hilfe der GC ermittelt man das Flächenverhältnis von $\underline{1}$ ($F_{\underline{1}}$), $\underline{2}$ ($F_{\underline{2}}$) und n-Pentan (F_{st}). Der gaschromatographische Korrekturfaktor f_i für n-Pentan und die valenztautomereren Kohlenwasserstoffe $\underline{1}$ und $\underline{2}$ wird aus dem Flächenverhältnis von $\underline{2}$ ($F_{i,\underline{2}}$) und n-Pentan ($F_{i,st}$) sowie aus den Einwaagen ($G_{i,\underline{2}}$) und ($G_{i,st}$) einer Eichlösung aus $\underline{2}$ und n-Pentan nach der Gleichung

$$f_i = (F_{i,st} \times G_{i,\underline{2}}) / (F_{i,\underline{2}} \times G_{i,st}) \text{ bestimmt.}$$

Die unbekannten Gewichte von $\underline{1}$ und $\underline{2}$ der Maßlösung ergeben sich dann als $G_{\underline{1}} = (f_i \times G_{st} \times F_{\underline{1}}) / F_{st}$ und $G_{\underline{2}} = (f_i \times G_{st} \times F_{\underline{2}}) / F_{st}$. Bei der Berechnung von $G_{\underline{1}}$ wird unterstellt, daß der Korrekturfaktor zwischen $\underline{1}$ und $\underline{2}$ gleich $\underline{1}$ ist. Die gaschromatographisch ermittelte Konzentration von $\underline{1}$ stimmt mit dem durch den Wasserstoffverbrauch bei der Messung der Hydrierwärme bestimmten Wert innerhalb von 1 % überein.

Diels-Alder-Addukte $\underline{4}$ und $\underline{5}$:

Die destillierte THF-Lösung von $\underline{1}$ und $\underline{2}$ (Produktverhältnis: 35:65) aus dem vorhergehenden Photolyseversuch läßt man 5 Tage in einem mit Leitungswasser gekühlten Bad (11 °C) stehen. Das Lösungsmittel und die noch vorhandenen C_5 -Kohlenwasserstoffe werden im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Der im Vakuum destillierte Rückstand (Ausbeute: 0.9 g) besteht laut GC (Säule B, 80 °C) nur aus $\underline{4}$ (Retentionszeit [min]: 5.6) und $\underline{5}$ (4.8) im Verhältnis 93.4:6.6. Das Dimere von $\underline{2}$ (CP_2), das bei der von E. E. van Tamelen et al.⁴³⁾ beschriebenen

Synthese von 4 zu 20 % auftrat, entsteht unter diesen Bedingungen nicht (GC: Retentionszeit: 5.4 min). Das Produktgemisch läßt sich mit Hilfe der GC (Säule G, 140 °C) auftrennen.

(1r-, 2t-, 3c-, 5c-, 6t-, 7c-H)Tetracyclo[5.2.1.0^{2.6}0^{3.5}]dec-8-en (4):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 6.26 (m, 8-, 9-H), 2.90 (m, 1-, 7-H), 2.20 (m, 2-, 6-H), 1.71 (d, 10-H), 1.23 (m, 3-, 5-, 10-H), 0.97 (m, 4-, 4-H).

IR (CCl₄): 3140, 3070, 3040, 2980, 2940, 2920, 2870 cm⁻¹ (C-H).

C₁₀H₁₂ Ber. 132,0938 Gef. 132,0930 (massenspektrometr.)

(1r-, 2c-, 3t-, 5t-, 6c-, 7c-H)Tetracyclo[5.2.1.0^{2.6}0^{3.5}]dec-8-en (5):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 6.01 (m, 8-, 9-H), 2.76 (s, breit, 1-, 7-H), 2.31 (d, 10-H), 1.64 (s, 2-, 6-H), 1.39 (m, 3-, 5-, 10-H), 0.98 (m, 4-H), 0.76 (m, 4-H).

IR (CCl₄): 3130, 3060, 3030, 2980, 2930, 2880 cm⁻¹ C-H

C₁₀H₁₂ Ber. 132,0938 Gef. 132,0929 (massenspektrometr.)

Diels-Alder-Addukte 15 bis 20:

Die Addukte werden alle nach dem gleichen Verfahren dargestellt. Eine Mischung aus Cyclopentadien 3, dem Bicyclus 8, 9 oder 10 (Molverhältnis ca. 1:3) und p-Diethylbenzol

(GC-Standard) wird in einem thermostatisierten Wasserbad auf 25.0 °C erwärmt. Nach der Thermolyse wird die jeweilige Produktzusammensetzung gaschromatographisch über den Standard nach dem oben beschriebenen Verfahren analysiert. In Tab. 18 ist die Produktverteilung vor und nach der Thermolyse sowie die Thermolysedauer angegeben. Aus der Zeitabhängigkeit der gaschromatographisch ermittelten Produktverteilung (jeweils 10 Messungen) werden die in Tab. 16 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Reaktionen von 8, 9 und 10 an 3 berechnet. Für die Isolierung der Addukte werden jeweils die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte 3 und 8, 9 bzw. 10 im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Hilfe der GC (15, 16: Säule H, 140 °C, 17, 18 und 19, 20: Säule I, 130 °C) aufgetrennt. Im Falle der Addukte 17, 18 und 19, 20, die unter den in Tab. 18 angegebenen Bedingungen teilweise nur in geringer Ausbeute entstehen, wurde die für die spektroskopische Identifizierung benötigte Menge (ca. 10 mg) durch Aufarbeitung mehrerer Ansätze gewonnen. Zur Abkürzung der Reaktionszeit wurde die Thermolyse bei höherer Temperatur (50 °C) durchgeführt.

Tab. 18: Produktverteilung bei der Diels-Alder Reaktion
von 8, 9 und 10 (25 °C, in Substanz)

Zeit [min]	Verbdg.	Produktverteilung		Retent.-Zeit [min]
		[mg]	[mmol]	

Reaktion 10 an 3

0	<u>10</u>	239.6	3.0	- a)
	<u>3</u>	74.4	1.1	-
	<u>St</u>	9.2	-	11.4
7100	<u>12</u>	55.0	0.38	21.1 a)
	<u>16</u>	18.1	0.12	18.6
	<u>Cp₂</u>	26.3	0.2	9.4

Reaktion 9 an 3

0	<u>9</u>	270.6	2.9	- b)
	<u>3</u>	53.1	0.80	-
	<u>St</u>	6.4	-	7.1
9963	<u>12</u>	21.1	0.13	9.4 b)
	<u>18</u>	2.0	0.01	8.5
	<u>Cp₂</u>	26.4	0.20	5.8

Zeit [min]	Verbdg.	Produktverteilung		Retent.-Zeit [min]
		[mg]	[mmol]	

Reaktion 8 an 2

0	<u>8</u>	315.5	2.9	- b)
	<u>2</u>	61.9	0.92	-
	<u>St</u>	7.4	-	7.1
9983	<u>19</u>	6.9	0.04	14.7 b)
	<u>20</u>	0.3	0.002	13.8
	<u>Cp₂</u>	39.3	0.30	5.8

GC-Standard: p-Diethylbenzol

a) GC: Säule C, 100 °C

b) GC: Säule D, 90 °C

(1r-,2t-,3c-,6c-,7t-,8c-H)Tetracyclo[6.2.1.0.^{2.7}0^{3.6}]

undec-9-en (15):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) δ = 6.10 (t, 9-,10-H), 2.89 (m, 1-,8-H), 2.63 (m, 2-,7-H), 2.27, 1.98 (m, 6-H, 3-bis 6-H), 1.50, 1.06 (d, 11-,11-H, J=8.0 Hz).

IR (CCl₄): 3140, 3060, 2970, 2920, 2860, 2850 cm⁻¹ (C-H).

C₁₁H₁₄ Ber. 146.1095 Gef. 146.1062 (massenspektrometr.)

(1r-,2c-,3t-,6t-,7c-,8c-H)Tetracyclo[6.2.1.0.^{2.7}0^{3.6}]

undec-9-en (16):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 5.91 (s, breit, 9-,10-H), 2.64 (s, breit, 1-,8-H), 2.43, 2.11, 1.93 (m, 8-H, 2-bis 7-H), 1.48, 1.11 (d, 11-,11-H, J=8.0 Hz).

IR (CCl₄): 3120, 3060, 2960, 2920, 2880, 2850 cm⁻¹ (C-H).

C₁₁H₁₄ Ber. 146.1095 Gef. 146.1062 (massenspektrometr.)

(1r-,2t-,3c-,7c-,8t-,9c-H)Tetracyclo[7.2.1.0.^{2.8}0^{3.7}]

dodec-10-en (17):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) δ = 6.23 (t, 10-,11-H), 2.81 (m, 1-,9-H), 1.94 (m, 2-,8-H), 1.78, 1.46 (m, 9-H, 3-bis 7-,12-H), 1.00 (d, 12-H, J=8.0 Hz).

IR (CCl₄): 3140, 3060, 2930 (breit), 28.70, 2850 cm⁻¹ (C-H).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.1251 Gef. 160.1248 (massenspektrometr.)

(1r-,2c-,3t-,7t-,8c-,9c-H)Tetracyclo[7.2.1.0^{2.8}.0^{3.7}]

dodec-10-en (18):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) δ = 5.85 (s, breit 10-,11-H), 2.61 (s, breit, 1-,9-H), 2.13 bis 1.11 (m, 12-H, 2- bis 8-, 12-,12-H).

IR (CCl₄): 3130, 3060, 2930 (breit), 2870, 2850 cm⁻¹ (C-H).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.1251 Gef. 160.1249 (massenspektrometr.)

(1r-,2t-,3c-,8c-,9t-,10c-H)Tetracyclo[8.2.1.0^{2.7}.0^{3.8}]

tridec-11-en (19):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) δ = 6.24 (t,11-,12-H), 2.81 (m,1-,10-H), 2.36 (m,2-,9-H), 1.47 (m, breit 11H, 3- bis 8-,13-H), 1.02 (d, 13-H, J=8.0 Hz).

IR (CCl₄): 3140, 3060, 2950 (breit), 2880 cm⁻¹ (C-H).

C₁₃H₁₈ Ber. 174.1408 Gef. 174.1404 (massenspektrometr.)

(1r-,2c-,3t-,8t-,9c-,10c-H)Tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]

tridec-11-en-(20):

¹H-NMR (90 MHz, CCl₄) δ = 5.86 (m, 11-,12-H), 2.60 (m,1-,10-H), 1.78 bis 1.13 (m, 14-H, 2- bis 9-H, 13-,15-H).

IR (CCl₄): 3120, 3060, 2940, 2900, 2860 cm⁻¹ (C-H).

C₁₃H₁₈ Ber. 174.1408 Gef. 174.1405 (massenspektrometr.)

5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (21):

Die Lösung von 2.64 g (10 mmol) Tosylat 22⁴¹⁾ in 20 ml Diethylen glycoldimethylether (Diglyme) wird unter Argon bei 0°C zu der gerührten Mischung von 0.2 g LiAlH₄ in 20 ml Diglyme getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man die Reaktionsmischung innerhalb von 1 h auf 80 °C, gibt nochmals 0.2 g LiAlH₄ hinzu und legt ein Vakuum von 90 Torr an. In einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Destillationsvorlage werden in ca. 5 h 1.4 g einer Mischung aufgefangen, die laut GC (Säule E: 5 min bei 70°, dann Temperaturprogramm 10 °C pro min) aus 21 (Retentionszeit min : 1,2), Benzol (1.4), 1- und 5-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (1.8) und Diglyme (7.3) im Verhältnis 51:3:13:32 besteht. Die Kohlenwasserstoffe werden im Vakuum (100 Torr) abdestilliert (Badtemp. 50°C). Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt gaschromatographisch (Säule I, 45 °C).

Die Reaktion wurde auch in großen Ansätzen (bis zum zehnfachen Ansatz) durchgeführt. Die Ausbeute an 21 ist dann geringer. Außerdem ist die Ausbeute an 21 abhängig von der Reaktionstemperatur. Bei höherer Temperatur (>120°C) erhält man vorwiegend die Bicyclo[3.1.0]hexenderivate. Die geringe Benzolmenge stammt wahrscheinlich noch aus der Darstellung des Tosylats 22.

21: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 6.13$ (m, 1- bis 4-H),
1.11 (s, CH_3).

IR (CCl_4): 3100, 3050, 2960, 2920, 2860 cm^{-1} (C-H).

UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2400$).

MS (70 eV) $m/e = 94$ (M^+).

1- und 5-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en:

Eine Trennung der beiden Isomeren war bisher nur mit der analytischen GC (Säule F, 40°C) möglich. Produktverhältnis: 65 (Retentionszeit [min]: 178): 35 (180).

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) $\delta = 5.80, 5.70$ (m, 2-, 3-H), 2.46, 2.38 (m, 4-, 4-H), 1.38 (m, 1- bzw. 5-H), 1.21 (s, - bzw. 5- CH_3), 0.68, 0.05 (m, 6-, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 138.8, 135.9, 128.3, 126.1$ (C-2, -3), 42.3, 36.9 (C-4), 31.3, 30.9 (C-1), 24.1, 23.7 (C-6), 22.8, 22.6 (C-5), 21.8, 18.9 (1- bzw. 5- CH_3). Die Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzfrequenzen erfolgte aus dem nicht entkoppelten Spektrum.

IR (CCl_4): 3050, 3030, 2950, 2930, 2900, 2870, 2840 cm^{-1} (C-H).

MS (70 eV) $m/e = 94$ (M^+).

5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (22):

Die gerührte Lösung von 500 mg (5.3 mmol) 21 in 200 ml Dimethylether wird in einer Quarzapparatur mit einem Quecksilberniederdruckbrenner (NK 25/7 Fa. Hanau) 5 h bei -40°C belichtet. Das Photolysat enthält laut GC (Säule A:

25 °C) nur 21 (Retentionszeit [min] 7.1) und 22 (13.7) im Verhältnis 22:78. Der Dimethylether wird mit einer mit Trockeneis gekühlten Destillationsapparatur (Badtemp. 0 °C) abdestilliert und der Rückstand in 5 ml auf -20 °C gekühltem n-Pentan aufgenommen. Die Trennung der gekühlten Lösung erfolgt gaschromatographisch (Säule I, 25 °C) Ausb. 85 mg (17 %) 22 (GC-Reinheit: 98.4 %).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄ -9 °C): δ = 5.92 (d, 2-,3-H), 1.82 (d, 1-,4-H), 1.33 (s, endo-5-CH₃), 0.97 (s, exo-5-CH₃). Die Zuordnung der exo- und endo-5-Methylwasserstoffe in 22 erfolgt analog zu der im diastereomeren exo- und endo-5-Methylbicyclo 2.1.0 pent-2-en⁴⁴⁾.

IR (CCl₄, -21 °C): 3080, 3050, 3020, 2950, 2920, 2860 (C-H), 1640, 1610 cm⁻¹ (C=C).

Thermolyse von 22:

a) Die Lösung von 22 (0.023 M) in Cyclohexan wird im Wasserbadthermostaten bei 25.0 °C thermolysiert. Aus der Zeitabhängigkeit der gaschromatographisch ermittelten Produktenverteilung von 21 und 22 (Umsatz bis 80 %) wird die auf S. 13 angegebene Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung 22 $\longrightarrow$ 21 ermittelt.

b) Die Gasphasenthermolysen werden in einem evakuierten (10⁻⁴ Torr) 20 l Pyrex-Kolben in einem Heißluftthermostaten durchgeführt. Ein Ausgang des Kolbens ist mit einem GC verbunden. Die Verbindung erlaubt die gaschromatographische Analyse aliquoter Teile des Kolbeninhalts während der Thermolyse. 100 μ l einer 6-prozentigen Lösung von 22 in n-Pentan werden jeweils bei einem Druck von

ca. 1 Torr bei den in Tab. 17 angegebenen Temperaturen thermolysiert. Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung von 21 und 22 werden die in Tab. 17 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

Katalytische Umlagerung von 22:

100 μ l einer 5-prozentigen Lösung von 22 im Cycloheptan wird zu der gerührten Mischung von ca. 50 mg feinverteiltem Pt und Pd auf Aktivkohle (10proz., Fa. Merck) in 500 μ l Cycloheptan gegeben. Der Katalysator wird nach 1 min abfiltriert und die filtrierte Lösung gaschromatographisch analysiert. Als einziges Produkt ist 21 nachzuweisen. Verwendet man anstelle des Schwermetallkatalysators auf Aktivkohle nur Aktivkohle für diesen Versuch, dann gewinnt man 22 unverändert zurück.

7. Literaturverzeichnis

- 1) J. L. Jensen, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 12, 189 (1976).
- 2) a) F. Becker und W. Wallisch, Z. phys. Chem. Neue Folge 46, 279 (1965).
b) F. Kanbour und M. J. Joncich, Rev. Sci. Instrum. 38, 913 (1967).
c) J. J. Christensen, H. Dee Johnston und R. M. Izatt, Rev. Sci. Instrum. 39, 1356 (1968).
- 3) Landolt-Börnstein, Band II / 1, Hrsg. K. Schäfer und G. Beggerow, Springer Verlag 1970.
- 4) R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, Ch.-Ch. Lau, G. H. Meier, H. H. Chan und F. D. Rossini, J. Chem. Thermodynamics 2, 915 (1977).
- 5) a) S. R. Gunn, J. Phys. Chem. 69, 2902 (1965).
b) L. D. Hansen und E. A. Lewis, J. Chem. Thermodynamics, 3, 35 (1971).
- 6) J. O. Hill, G. Öjelund und I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics 1, 111 (1969).
- 7) J. D. Hale, R. M. Izatt und J. J. Christensen, J. Phys. Chem. 67, 2605 (1963).
- 8) C. E. Vanderzee und J. A. Swanson, J. Phys. Chem. 67, 2608 (1963).

- 9) Landold-Börnstein, neue Serie IV/2, Hrsg. K. Schäfer, Springer Verlag 1976.
- 10) P. P. S. Saluja, T. M. Yong, R. F. Rodewald, F. H. Fuchs, D. Kohli und R. Fuchs, J. Am. Chem. Soc. 99, 2949 (1977).
- 11) R. B. Williams, J. Am. Chem. Soc. 64, 1395 (1942).
- 12) T. Flitcroft, H. A. Skinner und M. C. Whiting, Trans. Faraday Soc. 53, 784 (1957).
- 13) R. B. Turner, W. R. Meador und R. E. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 79, 4116 (1957).
- 14) J. J. Christensen, J. W. Gardner, D. J. Eatough, R. M. Izatt, P. J. Watts und R. M. Hart, Rev. Sci. Instrum. 44, 481 (1973).
- 15) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, 1970.
- 16) R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel und B. J. Mallon, J. Am. Chem. Soc. 95, 790 (1973).
- 17) R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth und G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
- 18) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1965, 3819.
- 19) W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 98, 6784 (1976) und dort zit. Lit.

- 20) J. I. Brauman und D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 90, 1920 (1968). Trans Faraday Soc. 65, 464 (1969)
- 21) E. N. Cain und R. K. Solly, J. Am. Chem. Soc. 94, 3830 (1972).
- 22) Das benutzte Dilatometer wird von W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, C. Mosselman und H. Hermann, Chem. Ber. 111, 3892 (1978) beschrieben.
- 23) A. Wasserman, Monatsh. 83, 543 (1952).
- 24) G. B. Kistiakowsky, J. K. Ruhoff, H. A. Smith, und W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 58, 146 (1936).
- 25) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London 1970.
- 26) H. S. Hull, A. F. Reid und A. G. Turnbull, Austral. J. Chem. 18, 249 (1965).
- 27) J. P. McCullough, R. E. Pennington, J. C. Smith, I. A. Hossenlopp und G. Waddington, J. Am. Chem. Soc. 81, 5880 (1959).
- 28) W. H. Johnson, E. J. Posen und F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand. 36, 463 (1946).
- 29) R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968).

- 30) R. S. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 89, 112 (1967).
- 31) W. G. Dauben und R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 166 (1961).
- 32) R. N. McDonald und C. E. Reineke, J. Org. Chem. 32, 1878 (1967).
- 33) S. Cremer und R. Srinivasan, Tetrahedron Lett. 1960, (21), 24. 11 wurde durch Pyrolyse von 2,3-Diazabicyclo 2.2.2 oct-2-en im Strömungssystem (330 °C, Umsatz $\leq$ 5 %) dargestellt. C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679 (1964), W. R. Roth zitiert bei P. G. Bergmann, Free Radicals, Vol. I, Verlag Wiley Sons, New York, 1973, S. 229.
- 34) P. Lahr, Dissertation, Universität Bochum, 1975.
- 35) R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, Chem. Ber. 112, 883 (1979) und dort zit. Lit.
- 36) W. L. Jorgensen und L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press 1973, S. 200 und 228.
- 37) J. E. Baldwin und R. K. Pinschmidt, Jr., J. Am. Chem. Soc. 92, 5247 (1970).
- 38) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

- 39) Entgegen den Angaben von S. McLean und D. M. Findlay, Can. J. Chem. 48, 3107 (1970), führt auch die Photolyse von 21 mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HPK 125, Philips) zu einem photostationären Gemisch von 21 und 22 (GC: 46:54) (Niederdruckbrenner: 22:78).
- 40) C. F. Wilcox, Jr. und M. Mesirov, J. Org. Chem. 25, 1841 (1960), R. S. Rouse und W. E. Tyler III, ebenda 26, 3525 (1961), P. Eilbracht, P. Dahler und W. Totzauer, Tetrahedron Lett. 1976, 2225.
- 41) H. Müller und G. E. Herberich, Chem. Ber. 104, 2772 (1971).
- 42) A. H. Andrist, J. E. Badlwin und R. K. Pinschmidt Jr., Org. Synth. 55, 15 (1976).
- 43) E. E. van Tamelen, J. I. Brauman und L. E. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 93, 6145 (1971).
- 44) G. D. Andrews und J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. 99, 4853 (1977).
- 45) O. Ermer in: Structur and Bonding, Vol. 27, Springer-Verlag Berlin 1976
- 46) P. Hörstermann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979.
- 47) O. Ermer, persönliche Mitteilung
- 48) W. Kirmse und K. H. Pook, Angew. Chem. 78, 603 (1966)

- 49) W. Grimme, persönliche Mitteilung
- 50) D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. 95,
2027 (1973).
- 51) F. S. Fawcett, Chem. Rev. 47, 219 (1950)
- 52) J. R. Wiseman, J. Am. Chem. Soc. 89, 5966 (1967),
J. R. Wiseman und W. A. Pletscher, J. Am. Chem. Soc.
92, 956 (1970).
- 53) A. C. Cope, R. A. Pike und C. F. Spenser, J. Am. Chem.
Soc. 75, 3212 (1953).
- 54) P. M. Lesko und R. B. Turner, J. Am. Chem. Soc. 90,
6888 (1968).
- 55) R. B. Turner und W. R. Meador, J. Am. Chem. Soc. 79,
4133 (1957).
- 56) D. W. Rogers, H. von Voithenberg und N.L. Allinger,
J. Org. Chem. 43, 360 (1978).
- 57) O. Ermer, Z. Naturforsch. 32 b, 837 (1977).
- 58) U. Burkert, Chem. Ber. 110, 773 (1977).
- 59) K. B. Becker, persönliche Mitteilung.
- 60) K. Enderer, Dissertation, Universität Köln 1970.
- 61) V. Prelog, K. Schenker und W. Küng, Helv. chim.
Acta 36, 471 (1953)

- 62) G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968).
- 63) G. F. Hennion und T.F. Banigan, Jr., J. Am. Chem. Soc. 68, 1202 (1946)
W. H. Puterbaugh und M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc. 81, 1611 (1959)
- 64) R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel und B. J. Fiallon, J. Am. Chem. Soc. 95, 790 (1973).
- 65) R. B. Turner, D. E. Nettleton, Jr. und M. Perelman, J. Am. Chem. Soc. 80, 1430 (1958)
- 66) A. Krebs in: R. G. Viche, Chemistry of Acetylenes, Marcel Decker, New York, 1968.
- 67) S. F. Karaev und A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1973, 2853.
- 68) N. L. Allinger und A. Y. Keyer, Tetrahedron 31, 1807 (1975)
- 69) J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971).
J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972).
- 70) M. A. Bennett, G.B. Robertson, P. O. Whimp und T. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 93, 3797 (1971).
- 71) E. Kloster-Jensen und J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975).

- 72) O. Ermer und S. Lifson, J. Am. Chem. Soc. 95, 4121
(1973)
- 73) N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc.
94, 5734 (1972)
- 74) G. M. Whitesides, G. L. Goe und A. C. Cope,
J. Am. Chem. Soc. 91, 2608 (1969)
- 75) R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering,
W. R. Roth und G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605
(1973).
- 76) N. L. Allinger, J. F. Viskocil, Jr., U. Burkert und
Y. Yuh, Tetrahedron 32, 33 (1976)
- 77) D. N. J. White und M. J. Bovill, J. C. S. Perkin II,
1977, 1610.
- 78) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und
W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 58, 137 (1936).
J. B. Conant und G. B. Kistiakowsky, Chem. Rev. 20,
181 (1957)
- 79) M. S. J. Dewar und H. N. Schmeising, Tetrahedron
5, 166 (1959)
- 80) J. A. Oliver und P. A. Ongley, Chem. a. Ind. 1024
(1966).

- 81) R. B. Turner, W. R. Meador, W. von E. Doering,
L.H. Knox, J. R. Mayer und D. W. Wiley, J. Am. Chem.
Soc. 79, 4127 (1957).
- 82) H. Kollmar, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität
Bochum 1979.
- 83) E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner und
J. Lex, Angew. Chem. 89, 909 (1977).
J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues
und E. Vogel, Angew. Chem. 89, 910 (1977).
- 84) W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems,
C. Mosselmann und H. Hermann, Chem. Ber. 111, 3892
(1978).

Lebenslauf

Am 23. 3. 1943 wurde ich als Sohn des Elektrotechnikers Gerhard Lennartz und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Happe in Mülheim-Ruhr geboren. In meiner Heimatstadt besuchte ich die Volksschule und die Realschule. Nach Abschluß der mittleren Reife trat ich 1961 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, eine Lehre als Chemielaborant an, die ich 1964 abschloß, Bis zum Besuch der Ingenieurschule in Darmstadt 1966 arbeitete ich im Max-Planck-Institut als Chemielaborant. Im WS 1968/1969 legte ich das Abschlußexamen als Chemie-Ingenieur ab und arbeitete bis Oktober 1971 als Chemieingenieur im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Abt. Strahlenchemie. Im Sommersemester 1971 immatrikulierte ich mich an der Ruhr-Universität Bochum im Fach Chemie. Im WS 1972/73 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im WS 1974/75 die Diplom-Hauptprüfung ab. Die anschließende Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation führte ich am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. R. Roth durch.

